

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

# АНОРГАНИК КИМЁ

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

Тақризчилар:

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

### **Парпиев Н. А. ва бошқ.**

Анорганик кимё: Олий ўқув юртларининг кимё ихтисослиги бўйича таълим олувчи талабалари учун дарслик/  
Н. А. Парпиев, А. Г. Муфтахов, Ҳ. Р. Раҳимов, — Т.: «Ўзбекистон», 2003. 504 б.

1. 1,2 Автордош.

Ушбу дарсликда Д. И. Менделеевнинг кимёвий элементлар даврий системасидаги деярли ҳамма элементларнинг, уларнинг бирикмалари хоссалари, муҳим бирикмаларининг олиниши ва ишлатилиши баён этилади.

«Анорганик кимё» дарслиги олий ўқув юртларида кимё фани бўйича таълим оладиган бакалаврлар учун мўлжалланган бўлиб, ундан мутахассисликлари кимё (В 440 400); кимё технологияси ва биотехнология (В522700); камёб, нодир ва тарқоқ металллар технологияси (В 523200) ҳамда соғлиқни 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. Ким*

*Бадий муҳаррир Т. Содиқов*

*Мусаҳҳиҳ Ш. Мақсудова*

**ББК 24.2я73**

Теришга берилди 06.03.2003. Босишга рухсат этилди 12.11.2003. Бичими 84×108<sup>1/32</sup>.  
Офсет босма усулида босилди. Шартли б. т. 26,46. Нашр б. т. 25,97. Нухаси 1000.  
28-рақамли буюртма. Баҳоси шартнома асосида.

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

Нашр № 48—2002

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

П 1704000000-59 2003  
М351(04) 2003

ISBN 5-640-01782-1

© «Ўзбекистон» нашриёти, 2003 й.

## 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 ўрнидаги 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 онд 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 ёқилғисининг 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 синтезидеуларда содир бўлишлиги ҳақидаги ғоялар тўғри деб топилди.

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

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

Эволюция жараёнида эса улар тирик ва фикрловчи материя кўрипишига айланади. Эндиликда биокимё билан анорганик кимё ўртасида «биоген элементлар» рўйхати 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 ўзининг ривожланиш йўлини топиб олди деиш 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 қўлланлиш орасидаги муносабатлар батафсил баён этилди. Дарсликда баён этилган анорганик бирикмаларнинг даврлар ва группачалар бўйича ўзгариб боришида қўзатиладиган 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 қўлёмасини кўриб чиқиб, ўзларининг қимматли маслаҳатларини киритган тақризчилар — кимё фанлари доктори, проф. Қудрат Аҳмерович Аҳмеровга, кимё фанлари доктори, проф. Озод Аҳмедович Шобилоловга ва доцент Ҳаким Аслонович Ҳамидовга муаллифлар ўзларининг 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 мукамал ёритилган.

Муаллифлар китобда Ўзбекистон мустақил жумҳуриятининг, МДҲ ва чет эл олимларининг анорганик кимё соҳасидаги янги ишларини, кимёнинг истиқболларини ёритишга ҳам эътибор бердилар.

Китоб муаллифларининг ишонч ва эътиқодига кўра анорганик кимёни ўқитишдан мақсад — талабаларни маълум тартибда йиғилган мавжуд материал ва замонавий концепциялар йиғиндиси билан таништиришгина 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 ўрганеди (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 кутбли заррачалар ҳосил қилиши, кимёвий жиҳатдан жуда актив ёки жуда пассив бўлиши мумкин. Анорганик моддалар таркибидаги атомларнинг координацион сонлари 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, хатто 12 га қадар етади. Атомларнинг оксидланиш даражалари эса —4 дан +8 га қадар бўлади. Атомлар орасида  $\sigma$ ,  $\pi$  ва  $\delta$  (дельта) боғланишлар содир бўлиши мумкин.

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

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

давомида катта ютуқларга эришди. Резерфорд XX аср бошларида (1911 йилда) ўз лабораториясида шогирдлари Гейгер ва Марсден 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 гуж жойланган бўлиб, электронлар ядро атрофида ҳаракат қилади. Макро-олам ҳақидаги Ньютон механикаси микро-олам муаммоларини ечишда тамомла оқиб 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

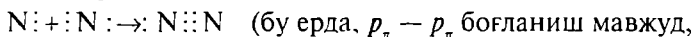
Кимёвий элементларнинг хоссалари уларни ташкил этган атомларнинг электрон тузилишига, унинг бошқа элементлар атомлари билан бирикиб турли мураккаб моддалар, шунингдек, ўз-ўзининг атомлари билан ўзаро бирикиб турли хусусиятга эга бўлган (аллотропик шакл кўришишлар) оддий моддалар ҳосил қилишига боғлиқ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

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

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



Азот ва кислород молекулаларининг ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

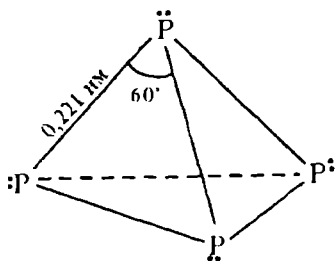


$\ddot{\text{O}} + \ddot{\text{O}}::\rightarrow\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}$  (бу ерда ҳам,  $p_{\pi} - p_{\pi}$  боғланиш мавжуд)

Юқори температураларда  $\text{S}_2$  ва  $\text{P}_2$  молекулалари ҳам барқарор бўлади.

**Дискрет (узук-узук) қўп атомли молекулалар  $\text{P}_4$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{Se}_8$ .**

Иккинчи даврнинг бошқа элементларида ҳамда оғир элементларда азот ва кислороддаги каби  $p_{\pi} - p_{\pi}$ -боғланиш ҳам учрайди. Масалан, фосфор нормал шароитда ўзининг электрон тузилишига мувофиқ учта икки электронли боғланиш ҳосил қилади, масалан, оқ фосфор  $\text{P}_4$  таркибли тетраэдр тузилишга эга бўлган молекулалардан иборат:



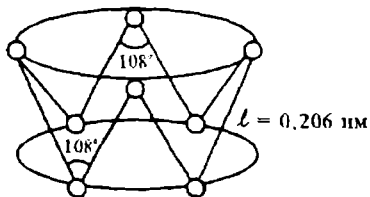
$p_{\sigma} - p_{\sigma}$ -боғланиш масофа-си 0,221 нм,  $\text{P} - \text{P} - \text{P}$  боғланишлар орасидаги бурчак  $60^\circ$  га тенг. Бундай бурчаклар кичик бўлганлиги туфайли, Полинг ҳисоблашига мувофиқ 1 моль  $\text{P}_4$  учун тигизлик энергияси тахминан 100 кЖ ни ташкил этади. Шу сабабли, оқ фосфор  $\text{P}_4$  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 ўзақлардан тузилган бўлади;  $\text{S}_8$ , ҳатто  $\text{S}_{18}$  таркибли олтингургурт молекулалари маълум. Пластик олтин-

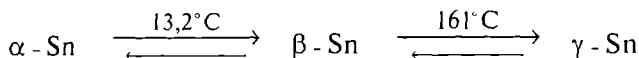


гугурт (толасимон тузилишга эга)да  $S_x$  бўғинлардан иборат занжирлар мавжуд.



Ул кан 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 тузилишга эга. Қалай уч хил кўринишда бўла олади:

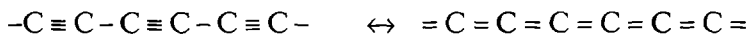


олмос тузилишига эга  
кулранг тусли, диа-  
магнит модда:  
 $d = 5,85 \text{ г. см}^{-3}$ .

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

ромбоздрик тузили-  
шга эга, оқ тусли  
 $d = 6,5 \text{ г. см}^{-3}$

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



Мишьяк As, сурьма Sb ҳамда висмут Bi худди қора фосфор кристаллари каби тузилишга 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 электронларнинг 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 киради. 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 кўра 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 металл билан металлмасларни бири-биридан аниқ фарқли эканлигини билдиради: уларнинг ҳар бири Д. И. Менделеев жадвалида типик металл билан типик металлмасларнинг қоқ ўртасида жойлашган.

Дарҳақиқат, агар барча кимёвий элементларни уларнинг атомлари тартиб рақамларини ўсиши 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 йўллар 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 металл билан металлмаслар орасидаги оралиқ ҳолатни эгаллайди. Уларда металлмаслик хоссалар (агрегат ҳолати, паст электр ўтказувчанлиги ва ҳоказолар) билан бир қаторда металл хоссаларнинг мавжудлиги уларнинг металл 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 чизиғида ётувчи В, Si, As, Te, At элементлар эгаллайди.

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

		ГРУППАЛАР							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
ДАВРЛАР	1	(H)						H	He
	2			B	C	N	O	F	Ne
	3				Si	P	S	Cl	Ar
	4					As	Se	Br	Kr
	5						Te	I	Xe
	6							At	Rn

1.1-расм Д. И. Менделеевнинг элементлар Даврий жадвалида металлмасларнинг жойлашиши.

бирдан деярли кескин фарқ қилади. Уларнинг бир қисми стандарт шароитда қаттиқ моддалар ҳолида бўлади (B, C, Si, P, As, S, Se, Te, J, At), бошқа қисми газсимон моддалардир ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$  ва нодир газлар), бром эса — суюқлик. Металлмасларнинг ранги ҳам турли хилда; улар спектрнинг қизил ( $Bг_2$ , P) қисмидан тортиб, бинафша ( $J_2$ ) рангга қадар бўлган тусларга эга. Металлмасларнинг иккитаси: углерод ва олтингугурт жуда қадим замонлардан бери маълум бўлса, астат эса фақат 1940 йилда сунъий усулда ҳосил қилинган.

Металлмасларга хос асосий умумий хоссалар қуйидагилардан иборат:

1. Барча металлмаслар *p*-элементлар ( $H_2$  ва He дан ташқари) жумласига киради (лекин ҳар қандай *p*-элемент ҳам металлмас бўлавермайди);

2. Барча металлмаслар катта электрманфийлик (НЭМ) қийматларига эга: улар бошқа элементлар атомлари билан бирикиб молекулалар ҳосил қилишларида бошқа элементдан ўзларига электронларни тортиб олиш қобилиятига эга. Металлмасларнинг НЭМ қийматлари 2,0 дан 4,1 га қадар бўлади.

3. Металлмасларнинг энг юқори оксидланиш ҳолатидаги оксидлари кислота хусусиятига эга. Уларга мувофиқ келадиган кислоталарнинг кучи III группадан VII группага (ҳар бир даврда) ўтган сари ортиб боради.

4. Металлмасларнинг водородли бирикмалари одатдаги шароитда газсимон моддалардан иборат.

5. Металлмасларнинг ўзаро ҳосил қилган бирикмаларидаги кимёвий боғланишлар қутбсиз **ковалент** ёки **қутбли** ковалент боғланиш турларига киради. Маълумки, металлмаслар билан металллар орасида ҳосил бўлган бирикмаларда типик **ион** боғланиш юзага чиқади.

Д. И. Менделеевнинг элементлар Даврий системасида металлмаслик ва металлик хоссалари бир элементдан иккинчи элементга ўтганда группалар чегарасида ҳам, даврлар чегарасида ҳам, маълум қонуният билан ўзгаради. Ҳар бир группа ичида бош группача элементларининг металлик хоссалари элементнинг атом тартиб рақами ортиши билан кучайиб боради, лекин металлмаслик хоссалари сусаяди.

Ҳар бир даврда атомнинг тартиб рақами ошган сари металлмаслик хоссалари кучаяди. Шунга кўра, Даврий системанинг биринчи группасида металлмасларнинг йўқлиги ҳеч қандай ғайри-табiiй ҳодиса эмас. Ягона металлмас элемент — бор (В) III А группача, IV А группачада иккита металлмас углерод (С) ва кремний (Si), V А группачада учта металлмас: азот(N), фосфор(P) ва мышьяк(As), VI А группачада тўртта: кислород(O), олтингургурт(S), селен(Se) ва теллур(Te), VIIА группачада эса бешта металлмас: фтор(F), хлор(Cl), бром(Br), йод(J) ва астат(At) лар жойлашган.

Юқорида келтирилган қонуниятга мувофиқ фтор энг типик металлмасдир. У барча кимёвий реакцияларда фақат оксидловчи хусусиятини намоён қилади.

#### 1.4. АНОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ МУҲИМ СИНФЛАРИ

Анорганик бирикмаларнинг синфларга бўлиниши кимёвий элементлар синфларига, уларнинг хоссаларига ҳамда улар ҳосил қилган бирикмаларнинг таркиби, хоссалари ва шаклларига боғлиқ.

Биринчи қарашда анорганик бирикмаларни **бир элементли бирикмалар** (масалан, азот  $N_2$ , кислород  $O_2$ , фосфор  $P_4$ , озон  $O_3$  ва ҳоказо), **икки элементли (бинар)бирикмалар** масалан, водород оксид  $H_2O$ , мис сульфид  $CuS$ , натрий йодид  $NaI$  ва ҳоказо), **кўп элементли бирикмалар** (масалан, фосген  $COCl_2$ , калий гидрофосфат  $K_2HPO_4$  ва бошқа группаларга бўлиш мумкин.

Бир элементли бирикмалар газсимон, суюқ ва қаттиқ ҳолатларда бўлиши мумкин; масалан, металлмасларнинг

**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,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{K}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{AsO}_4$  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 гурппага 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 пастида **бутун сонлар билан** кўрсатилади; масалан,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Ўзгармас таркибга эга бўлган бирикмадаги элементларнинг массалари орасидаги нисбат ҳар доим ўзгармай қолади. Масалан, сув молекуласида 1,000 масса бирлик водородга 8 масса қисм кслород тўғри келади.

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

га тўғри келадиган кислород атомлари сони стехиометрик қийматидан бир мунча ортиқча ёки кам бўлиши мумкин. (Бундай ҳолларда титан оксид молекуласи таркиби  $TiO_{0.6}$  —  $TiO_{1.3}$  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  $Ti$  атомга 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 (қўшалок) гидридлар ҳам маълум, масалан,  $LiAlH_4$ . Шунингдек, қисман алмашинган гидридлар ҳам бўлади, масалан,  $Li_3PbH$  ва ҳоказо. Металларнинг гидридлари **тузсимон гидридлар** деб аталади. Уларда водород манфий зарядли ( $H^-$ ) бўлади. Улар жумласига ишқорий ва ишқорий-ер металлларнинг гидридлари киради; *d*-металларнинг гидридлари оралиқ **металлар 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.

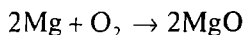
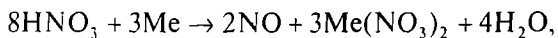
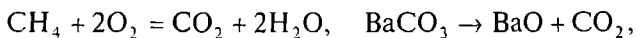
### 1.6. ОКСИДЛАР. ПЕРОКСИДЛАР

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 аини элементнинг оксидланиш даражасига ҳам боғлиқ. Аини 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 х а р а к т е р и с т и к о к с и д деб аталади. Баъзи элементларнинг х а р а к т е р и с т и к оксидлари ниҳоятда беқарор бўлади (масалан,  $Tl_2O_3$ ,  $SeO_3$ ,  $Bi_2O_5$  лар). VIIIБ гурпуача элементларидан фақат Os ва Ru х а р а к т е р и с т и к оксидлар ҳосил қилади, лекин Ir, Pt, Rh, Pd, Co, Ni, Fe лар х а р а к т е р и с т и к 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 кўрғошинли тузи  $Pb(PbO_3)$  деб қараш мумкин.

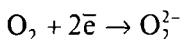
Оксидларнинг олиниш реакциялари:



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



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



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

Барча пероксидларни икки группага бўлиш мумкин:

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

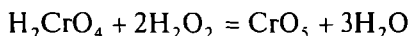
Металл пероксидларни водород пероксиддаги водород атомлари ўрнига металл алмашинган маҳсулотлар деб қаралади; масалан,  $BaO_2$ ,  $ZnO_2$ .

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

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

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

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



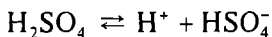
бу пероксиддан пероксохромат кислоталар  $H_2Cr_2O_{12}$  ва  $H_3CrO_8$  ҳосил бўлади.

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

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

Пероксидлар кучли оксидловчилар жумласига киради. Уларнинг кўпчилиги рангдор моддалардир.

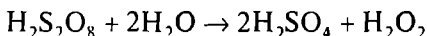
Водород пероксид олиш учун маълум (анча юқори) концентрациядаги сульфат кислота эритмаси электролиз қилинади. Бу кислота эритмада қуйидагича диссоциланади:



Шу сабабдан анодда персульфат кислота ҳосил бўлади:

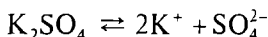


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  сув билан реакцияга киришиб  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ва  $\text{H}_2\text{O}_2$  ни ҳосил қилади:

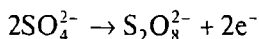


Пероксокислоталар ва уларнинг ҳосилаларини қуйида келтирилган икки усулда ҳосил қилиш мумкин:

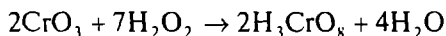
1. Тузларнинг концентранган эритмаларини электролиз қилиш орқали:



Анод жараёни пероксид ионининг ҳосил бўлиши билан амалга ошади:

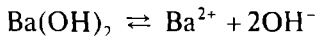


2. Водород пероксид оксидлар билан реакцияга киритилади;



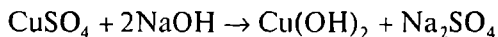
### 1.7. ГИДРОКСИДЛАР

Кўпчилик оксидлар сув билан бевосита реакцияга киришганида **гидроксидлар** ҳосил бўлади. Гидроксид таркибида айни элементнинг атоми гидроксид группа  $\text{OH}$  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.  $\text{NaOH}$ ,

KOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub> лар ишқорлар жумласига киради. NH<sub>4</sub>OH кучсиз ишқор хоссаларига эга. Лекин сувда эримайдиган гидроксидлар кўпчиликни ташкил қилади. Улар туз билан ишқор орасидаги реакция натижасида ҳосил бўлади:

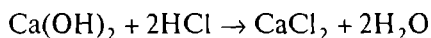


Оксид ва пероксидларнинг хоссалари даврий системанинг даврлари ичида чапдан ўнгга ўтган сари қуйидагича ўзгаради:

асослик хосса → амфотерлик хосса → кислоталик хосса.

Ишқорий, ишқорий-ер металлларнинг ҳамда паст оксидланиш даража намоён қиладиган кўпчилик оралиқ металллар гидроксидларининг хоссалари ҳам юқорида келтирилган схема бўйича ўзгаради.

Гидроксидлар кислоталарда эриганида тузлар ҳосил бўлади;



Бериллий, алюминий, галлий, индий, қалай (II, IV), кўрғошин (II, IV), рух хром (III) ва бошқа металлларнинг гидроксидлари ва оксидлари амфотер хоссалар намоён қилади. Амфотер гидроксидлар (ва оксидлар) ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам эрийди. Гидроксидлар турли мақсадлар 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 H<sub>2</sub>S нинг тузлари деб қараш мумкин. Баъзи металлларнинг полисульфидлари ёки персульфидлари эса полисульфид кислота H<sub>2</sub>S<sub>х</sub> нинг тузларидир (бу ерда, х = 2 дан 23 гача бўлиши мумкин). Полисульфидлар молекуласида олтингургурт атомлари орасида ковалент S—S ва ион боғланишли Me—S бўғинлар мавжуд. Агар системада n(S) n(Me) нисбат ортиб кетса —S—S— боғланишлар сони кўпайиб ковалент боғланишлар улуши ортади ва маҳсулот яримўтказгич хоссаларига эга бўлиб қолади.

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

**Олиниши.** Металл сульфидлар олтингурт 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, металл, 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 ўчириш асбоблари учун юқори температурага чидамли зарурий қисмларнинг материали ҳисобланади.  $CdS$  ниҳоятда кучли фотоэлектрик хоссаларга эга.

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

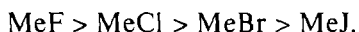
сабабли уларнинг ишқаланиш коэффициентлари жуда кичик бўлади. Шу сабабли, улардан космик техникада юқори вакуум шароитида ишлайдиган аппаратлар учун сурков материаллари сифатида фойдаланилади.

### 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 йўлиқмайдиган (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,  $\text{AgF}$  ва ишқорий металлларнинг фторидлари) сувда яхши эрийди.  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  амалда сувда эримайдиган моддалардир.

Галидлар амалий аҳамиятга эга: ош тузи  $\text{NaCl}$  сода, хлор, ишқор ишлаб чиқаришда, озиқ-овқат саноатида ва кундалик ҳаётда жуда зарур модда. Кумуш хлорид ва кумуш бромид фотографияда ишлатилади;  $\text{SF}_6$  — жуда яхши газсимон диэлектрик сифатида қўлланилади ва ҳоказо.

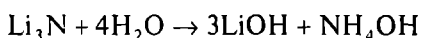
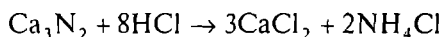
### 1.10. НИТРИДЛАР ВА КАРБИДЛАР

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 боғланишига эга бўлган тузсимон нитрид ва карбидлар.*

Улар жумласига ишқорий ва ишқорий-ер металлларнинг нитрид ва карбидлари киради. Масалан:  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Rb}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{KC}_2$  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* ( $\text{BN}$ ,  $\text{SiC}$ ), ионковалент нитрид ва карбидлар ( $\text{Be}_3\text{S}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Ga}_4\text{C}_3$ ,  $\text{In}_4\text{C}_3$ ).

$\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{B}_{12}\text{C}_3$  таркибли нитрид ва карбидларга сув, кислота ва ишқорлар таъсир этмайди. Уларнинг баъзилари ниҳоятда қаттиқ моддалар жумласига киради. Масалан, кремний карбид  $\text{SiC}$  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.

## I.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»

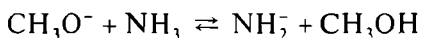
нинг назарий асослари» номли китобда тўлиқ баён этилган; «чўктирувчи ва эритувчилар» одатда аналитик кимё курсида тўлиқ ўтилади. Шу сабабли уларга тўхталиб ўтирмаймиз.

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

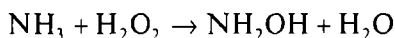
Яна шуни айтиб ўтиш керакки, бир турдаги атом-молекуляр заррачалар, яъни реагентлар кимёвий реакцияларда турли хоссалар намоён қила олади. Улар электрон-донорлик, электрон-акцепторлик, протон-донорлик, протон-акцепторлик заррачалар, кислота ва асос шаклида, координацион бирикмалар ҳосил қилувчилар ва лигандлар, оксидловчи ва қайтарувчи, эритувчи ёки чўктирувчи моддалар шаклида таъсир кўрсата олади. Бу ўзаро 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.

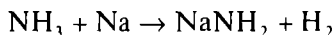
Маълумки, сувдан ташқари эритувчиларда аммиак кислота вазифасини бажаради:



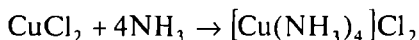
чунки бу реакцияда аммиак молекуласи ўздан протон беради. Аммиак типик оксидловчилар билан реакцияга киришганида қайтарувчи бўлади:



Аммиак реакцияда оксидловчи сифатида қатнашиши ҳам мумкин:



*d*-металл тузлари эритмасида аммиак лиганд сифатида иштирок этиб, металлларнинг 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 куйидаги 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 гурпуга 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



ёзилиб, ҳатто унинг таркибида неча молекула кристалла-  
ниш суви борлиги ҳам кўрсатилмайдиган ҳоллар ҳам бўлиб  
туради.

Анорганик реактивларнинг кўпинча рационал ва тўлиқ  
номлари кўрсатилади. Баъзан органик реактивларнинг қис-  
қартирилган номлари ёзилади.

## И б о б

### ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ АСОСИЙ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

#### И.1. АСОСИЙ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

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

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

Металлмаслар молекулаларини ташкил этган атомла-  
ри ўзаро ковалент боғлар орқали бириккан бўлиб, метал-  
лардан шу билан ҳам фарқ қилади. Металлмасларнинг кри-  
сталл панжараси тугунларини, баъзан нейтрал атомлар банд  
қилади. Кўпчилик металлмас (C, Si, As, P, Se, Te ва  
ҳ.к.)лар шундай турдаги кристалл панжаралар ҳосил қила-  
дилар. Уларнинг панжарасида ҳар қайси атомни қуршаган  
бошқа атомлар сони *n*-га тенг бўлади (*n* — айна металл-  
мас жойлашган группанинг тартиб рақами). Масалан, Дав-  
рий системанинг олтинчи группасига жойлашган селен ва  
теллурнинг кристалл панжарасида ҳар қайси атом атрофи-  
да иккитадан қўшни атом жойлашади. As, Sb кристаллари-  
да эса ҳар қайси атом атрофида учтадан қўшни атом ўрнаш-  
ган. Бу қонуният Юм-Розери қоидаси 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 мишьяк 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 бирлашиб «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,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  ва ҳоказо). Металлмаслар орасида гадогенлар энг юқори электрманфийликка эга. Уларнинг электрманфийлиги фтордан аstatга 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

(HF), оксид (NO), сульфид (CS<sub>2</sub>) йодид (AsJ<sub>3</sub>), 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 ўтаемиз:

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

2. *s*- ва *p*- элементларда валент электронлар ролини сиртқи 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 сиртқи *s*- ва *p*- орбитал энергиялари орасидаги айирма катталашиб боради:

Элементлар:	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
<i>s</i> - ва <i>p</i> - орбиталлар энергиялари орасидаги айирмалар, эВ.	2.1	2.7	4.5	5.2	5.6	9.8	11.6	13.5

6. Асосий группача элементларининг оксидланиш даражалари давр 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.

VIIIA 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 боғланиши, кейин кутбли-ковалент ва ниҳоят кутбсиз ковалент хусусиятли бўлиб қолади.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SCl}_2$  ва  $\text{Cl}_2$  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 кўпчилик 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

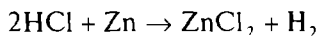
металлар билан ҳосил қилган бирикмалари *гидридлар* деб номланади, металлмаслар билан ҳосил қилган бирикмаларида катион вазифасини бажаради ва уларни анион вазифасини бажарадиган элементлар орқали (галогенводородлар  $Hg_{al}$ , халькогенидлар  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$  ва бошқалар) номланади. Водороднинг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

**Водород** даврий системадаги биринчи элемент бўлиб, унинг атоми ниҳоятда содда тузилишга эга, атоми таркибида 1 та протон ва 1 та электрон мавжуд бўлиб, улар бири-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 мустақкам 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 қуйидагича:  $^1_1H$  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-

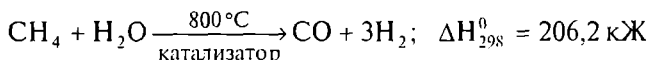
луксиз ҳосил бўлиб туради; унинг миқдори  $20,4 \cdot 10^{-17}\%$  га яқин бўлиб  $\beta$ -радиоактивлик намоён қилади.

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.

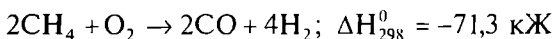
**Олиниши.** Лабораторияда водород олиш учун рух металига кислота таъсир эттирилади:



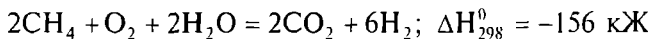
Саноатда водород табиий газлардан, сув газидан, сувни электролиз қилиш, кокс газни, нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган газлардан олинади. Масалан, табиий газ таркибида метан  $800^\circ\text{C}$  да катализатор (никель) иштирокида сув буғи билан реакцияга киритилса, водород ҳосил бўлади:



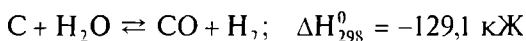
метаннинг чала оксидланишидан  $\text{CO}$  билан  $\text{H}_2$  ларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



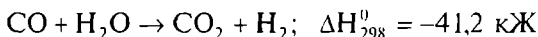
Саноатда водород асосан метанни кислород ва сув буғи орасидаги реакцияси асосида олинади:



Шунингдек, сув буғини чўғланган коксга таъсир эттириш (конверсия) усули билан олинади:  $1000^\circ\text{C}$  да кокс билан сув буғи орасида қуйидаги мувозанат қарор топади:



Ҳосил бўлган аралашма ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) **сув газни** дейилади. Сув газидан  $\text{H}_2$  ни ажратиш олиш учун газлар аралашмаси ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) катализатор ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) устидан ўтказилади:

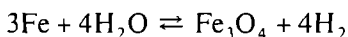


Натижада  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  (ва озгина  $\text{CO}$ ) таркибли аралашма олинади. Бу аралашма босим остида сувда эритилади ( $\text{CO}_2$  эритмага ўтади). Баъзан аралашма суюқ ҳаво билан қаттиқ совитилади, бунда  $\text{CO}_2$  қаттиқ ҳолатга ўтади.  $\text{CO}$  дан водородни тозалаш учун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

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

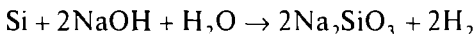
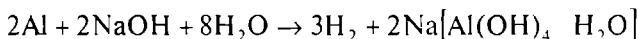
ҳосил қилади.

Чўғланган темирга сув буғи таъсир эттириш усули:



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

Ишқорга алюминий ёки кремний таъсир эттириш усули:

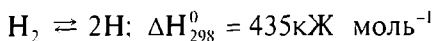


Аэростатларни водород билан тўлдиришда шу усулдан фойдаланилади.

**Хоссалари.** Водород атоми жуда содда тузилган бўлишига қарамай, бир неча ҳолда, чунончи, эркин водород атомлари ( $\text{H}$ ) ҳолида, молекулалар ( $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_2$ ) ҳолида мусбат зарядли молекуляр ион ( $\text{H}_2^+$ ), манфий зарядли молекуляр ион ( $\text{H}_2^-$ ), мусбат зарядли оддий ион ( $\text{H}^+$ ) ва манфий зарядли оддий ион ( $\text{H}^-$ ) ҳолида намоён бўла олади. Булар ичида энг барқарори газ ҳолатда  $\text{H}_2$  ва эритмаларда  $\text{H}^+$  дир.

Водород молекуласи жуда мустаҳкам, кам қутбланувчан, энгил ва ҳаракатчан кичик заррачадир. Шу сабабли водород ниҳоятда паст температурада ( $-259^\circ\text{C}$ ) 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 электрони билан жуптлаштиришга жуда мойилдир. Атомар водород бевосита фосфор билан, олтингургурт, мишьяк ва ҳатто симоб билан бирикади. Мис, висмут, кўрғошин ва қумуш оксидлари атомар водород таъсирида (одатдаги шароитда) қайтарилади. Атомар водород кислород билан паст температурада водород пероксид ҳосил қилади.

Атомар водород бир атомнинг 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.

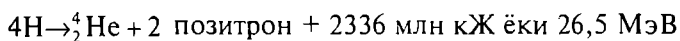
Молекуляр водород  $\text{H}_2$  VIIIБ группа металларида ҳам яхши эрийди. Водороднинг *d*-элементларга сингишидан қотишмалар ҳосил бўлади. Масалан, I ҳажм палладий одатдаги температурада 900 ҳажмгача водородни эрита олади. Бу жараёнда палладийнинг ҳажми 3,5% катталашади.

Ҳисоблашлар кўрсатишича, палладий ичида водороднинг босими бир неча миллион кПа га етади. Бундан катта босимда водород металл ҳолатида бўлиши керак. Бинобарин, Pd —  $\text{H}_2$  системасида  $\text{Pd}_2\text{H}$  таркибли бирикма ҳосил бўлади. Молекуляр водород **пара-** ва **ортоводород** деб аталадиган икки модификацияда бўла олади. Агар  $\text{H}_2$  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

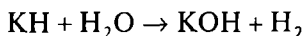
*Таркибида бирор элемент ва водород бўлган бирикмалар гидридлар деб аталади.* Улар энг оддий бирикмалар жумласига киритилиши керак, чунки водород атоми бошқа барча атомларга қараганда оддий тузилишга эга. Гидридлар ҳам жуда кенг қўлланилади; баъзи гидридларнинг тузилишини ўрганиш натижасида кимёвий боғланиш тўғрисидаги назарий таъавурлар 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 қуйидаги уч синфга бўлиб ўрганилади: 1) тузсимон, 2) учувчан ва 3) полимер гидридлар. Буларнинг ҳар бирига қисқача тўхталиб ўтамыз.

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

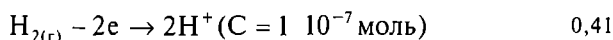
ион боғланиш мавжуд (лекин LiH даги боғланиш қутбли ковалент хоссага эга). Гидридлар ўтга у қадар чидамли эмас. Ишқорий металлларнинг гидридлари (LiH дан мустасно) қиздирилса, 200–450 °С даёқ водород ва металлга ажралади; ишқорий-ер металлларнинг гидридлари эса 600–700 °С да парчаланаяди. LiH га келсак, 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  $\text{H}^-$  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  $\text{H}^-$  нинг кучли қайтарувчи хоссага эга эканлигини тасдиқлайди:

Реакция тури оксидловчининг потенциали, В



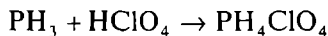
**Учувчан гидридлар.** Бу гидридларнинг сони тузсимон гидридлар сонига қараганда анча кўп. Даврий системадаги IVA, VA, VIA ва VIIA группачалар элементлари учувчан гидридлар ҳосил қилади. Бу гидридларда элемент билан водород орасида ковалент боғланиш вужудга келади. Ковалент гидридларда элементларнинг 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  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  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:  $\text{H}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{F}\cdots$

VIА ва VIIА группачалар гидридларининг сувли эритмалари кислоталик хоссаларини намоён қилади.

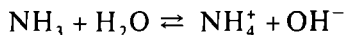
VA группача гидридларидан фақат  $\text{NH}_3$  ва  $\text{PH}_3$  асос хоссаларига эга: шунда ҳам  $\text{PH}_3$  — фосфин ниҳоятда кучсиз асосдир. У фақат кучли кислоталардангина протонларни тортиб олади. Масалан:



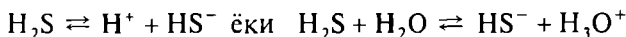
VA группачанинг қолган гидридлари, шунингдек, IVА группа гидридлари, ўзларига протон қўшиб ололмайди. Бор ҳамда галлий элементларининг энг содда гидридлари  $\text{B}_2\text{H}_6$  ва  $\text{Ga}_2\text{H}_6$  таркибга эга. Бу турдаги ковалент гидридларни IV—VII группанинг бош группачасидаги элементлар ҳосил қилади, уларда водород катион сифатида бўлади (яъни гидрид ҳосил қилувчи элементларнинг НЭМ лари водородникидан катта), уларнинг таркиби  $\text{ЭН}_4$ ,  $\text{ЭН}_3$ ,  $\text{ЭН}_2$  ва  $\text{ЭН}$  га жавоб беради. Бундай гидридларнинг таркибидаги элементларнинг НЭМ қийматлари кичик бўлса ҳам, масалан,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SnH}_4$  ва элементларнинг оксидланиш даражаси -4 (элементларнинг НЭМ лари мос равишда 1,9; 1,8; 1,8),  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$  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,  $\text{PbH}_4$ ,  $\text{PoH}_2$ ,  $\text{AtH}$  лар олинмаган,  $\text{BiH}_3$  эса ҳосил бўлиб қолган парчаланиб кетади. Кимёвий боғ табиати ковалент хусусиятга эга бўлган гидридлари сувда эрувчанлиги жуда ёмон ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  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.

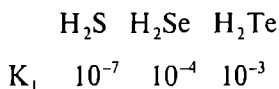
V A группачанинг гидридлари сувли муҳитда эритувчи билан реакцияга киришганда асослик хусусиятларини намоён қилади, масалан:



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



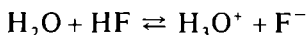
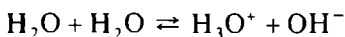
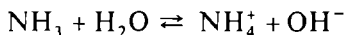
Шу группачадаги элементлар гидридларининг кислоталик хоссаси юқоридан пастга ўтиш тартибида ортиб боради:



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

II даврдаги V—VII группалардаги асосий группача элементларининг гидридлари (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF) кейинги даврлардаги айни группачаларнинг гидридларидан кескин фарқ қилади, бунга асосий сабаб уларнинг водород боғи ҳисобига кучли ассоциланган ҳолатнинг пайдо бўлишидир.

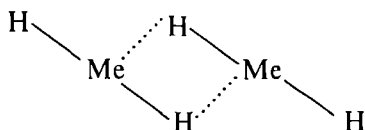
Юқорида келтирилган учта гидриднинг сувли эритмаларидаги диссоциланиши уч хил бўлишини қуйидаги тенгламалардан кўриш мумкин:



Бу моддаларда N—H, O—H ва F—H боғларининг қутблилиги ортиб боради, биринчисида азотнинг тақсимланмаган электрон жуфти сувнинг мусбат қутбли водород иони билан мустақкам 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  $HF_2^-$  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,  $(BeH_2)_x$ ,  $(BH_3)_x$ ,  $(MgH_2)_x$ ,  $(AlH_3)_x$  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 қобилигида 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  $(BeH_2)_n$ ,  $(TlH_2)_n$ , 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 оралиқ, *d*-элементлар ҳосил қиладилар, улардаги боғланиш табиати металлларга хос бўлган боғланиш билан тавсифланади, уларнинг қўпчилигида водород металл кристалл панжарасига сингиган ҳолатда бўлади, таркибида водород атомлари сони кўп бўлмайди, масалан; ЭН, ЭН<sub>2</sub>, баъзан эса ЭН<sub>3</sub> 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 ЭН<sub>2</sub> бўлади), бу иккала ҳолатлардаги бўшлиқларга жойланиши ҳам мумкин (уларнинг формуласи ЭН<sub>3</sub> бўлади).

Амалда кристалл панжаралардаги бўшлиқларни эгаллаш даражаси максимал қийматга етмай қолиши натижа-сида бертоллидлар (ЭН<sub>1-*n*</sub>, ЭН<sub>2-*n*</sub>, ЭН<sub>3-*n*</sub>) 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 ЭН<sub>3</sub> (баъзилари, масалан РrН<sub>2</sub> ва РuН<sub>2</sub> ларни ҳосил қилади), Тi ва Zr лар таркиби ЭН<sub>2</sub> га яқинлашиб борадиган н о с т е х и о м е т р и к 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 PdН<sub>0,8</sub> га яқинлашади. Мис, кумуш рух турғун бўлмаган CuН, AgН ва ZnН<sub>2</sub> 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), аstat -At ҳамда водород киритилади. VIIB 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, аstat); 3) марганец группачаси (марганец, техниций ва рений).

Галоген сўзи *юнонча* «галос» (туз) ва «генодос»<sup>^</sup>туғди-рувчи) сўзларидан келиб чиққан.

Галогенларнинг дастлабки тўрттаси табиатда анчагина тарқалган, сўнгги галоген — аstat 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 кайносимметрик элемент бўлиб, фақат  $-1$  га тенг бўлган оксидланиш даражасига эга. Унинг кислородли бирикмаси  $F_2O$  да ҳам фторнинг оксидланиш даражаси  $-1$  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  $-1$  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.

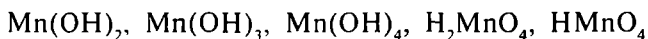
Хлор, бром ва йод ўз бирикмаларида  $+1$  дан  $+7$  га қадар оксидланиш даражаларни ҳам намоён қила олади.

Уларнинг муҳим гидроксидлари куйидагилардан иборат:

$\text{Э}^{+1}$ учун	$\text{HClO}$ , $\text{HBrO}$ , $\text{HJO}$
$\text{Э}^{+3}$ учун	$\text{HdO}_2$ , $\text{HBrO}_2$ , $\text{HJO}_2$
$\text{Э}^{-5}$ учун	$\text{HClO}_3$ , $\text{HBrO}_3$ , $\text{HJO}_3$
$\text{Э}^{-7}$ учун	$\text{HClO}_4$ , $\text{HBrO}_4$ , $\text{H}_5\text{JO}_6$

Келтирилган горизонтал қаторда кислоталарнинг кучи камаяди, вертикал қаторда эса ортиб боради. Кейинги ҳолат, айниқса, хлорнинг кислородли кислоталарида кучли ифодаланган, чунончи  $\text{HClO}_4$  ниҳоятда кучли кислота;  $\text{HJO}$  — амфотер хоссаларни намоён қилади.

VІВ группача элементлари — марганец  $\text{Mn}$ , технеций  $\text{Tc}$ , рений  $\text{Re}$  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;  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -асос,  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ - кучсиз амфотер хоссалар намоён қиладиган жуда кучсиз асос; у  $\text{MnO}_2$  билан сувга осон ажралади.  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  ва  $\text{HMnO}_4$  лар кислоталардир.  $\text{HMnO}_4$  ҳам  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  билан  $\text{H}_2\text{O}$  га ажралади;  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  беқарор модда, лекин бу иккала кислотанинг тузлари барқарор моддалардир.  $\text{Mn}^{2+}$  дан  $\text{Mn}^{+7}$  ўтган сари марганец бирикмаларининг оксидланиш хоссалари кучайиб, қайтарувчилик хоссалари сусаяди.  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  осон оксидланади; бошқача айтганда, унинг ўзи қайтарувчидир.  $\text{HMnO}_4$  нинг тузлари, масалан,  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{HЭO}_4$  дир. Бу гидроксидларнинг кислоталик ва оксидлаш қобилияти  $\text{HMnO}_4$  —  $\text{HTcO}_4$  —  $\text{HReO}_4$  қаторида чапдан ўнгга ўтган сари камайиб боради.

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

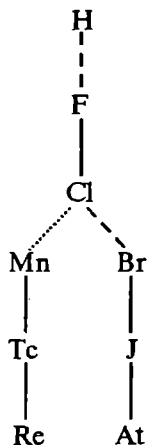
VІА группача элементларининг асосий хоссалари III. 1-жадвалда келтирилган.



## VIIA группача элементларининг 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 <sup>-1</sup> газ	0,0899	1.693	3.214	3.1023	4.940	
					г·см <sup>-3</sup>	
Э <sup>-</sup> ионининг радиуси, нм	0,136	0,133	0,181	0,195	0,220	0,23
Э <sup>+</sup> ионининг шартли радиуси, нм	—	—	0,026	0,039	0,050	0,062
Электронга мойиллиги, эВ	0,75		3,5	3,5	3,3	
Ионланиш потенциали Э <sup>-</sup> →Э <sup>+</sup> , эВ	13,6	17,42	13	11,8	10,45	9,2
Ер қобигидаги % микдори	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 <sub>2</sub> нинг диссоциланиш 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 диссоциланиш энтальпияси, ΔН° дис	435	159	243	199	150,7	117
Нисбий электрманфийлик	2,1	4,1	3,0	2,8	2,5	2,2
Электрод потенциали E <sub>298°</sub> , В (Э <sub>2</sub> + 2ē → 2Э <sup>-</sup> ),	0,00	2,87	1,36	1,07	0,54	—

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

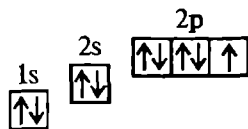


VII группа элементларининг умумий манзарасини 1935 йилда Б. В. Некрасов томонидан таклиф қилинган қуйидаги схема шаклида тасвирлаш мумкин.

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 бири-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  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ , таркибли бирикмалар ҳосил қила олади.

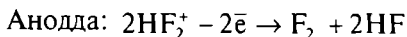
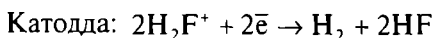
Фтор табиатда деярли кўп тарқалган элемент. Унинг Ер қобиғидаги масса улуши  $2,7 \cdot 10^{-2} \%$  ни ташкил этади. Фторнинг энг муҳим минералларидан флюорит  $\text{CaF}_2$ , криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , фторапатит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  маълум. Фтор бирикмалари 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 КФ ни электролиз қилиш натижасида олишга муваффақ бўлган. Унинг бирикмалари жумласига HF, металл фторидлари ( $\text{CaF}_2$ , KF, CuF,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{KHF}_2$ , AgF,  $\text{AgF}_3$ ,  $\text{TlF}_3$ ,  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{PF}_4$ ,  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{DuF}_3$ ,  $\text{RhF}_4$ ,  $\text{BiF}_5$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{ReF}_7$ ,  $\text{KN}_2\text{F}_3$ ,  $\text{KN}_3\text{F}_4$  ва бошқалар) киради.

Эркин фтор ҳосил қилиш учун  $\text{HF} + \text{KF}$  нинг эвтектик аралашмаси ёки осон суюқланувчан  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{KN}_2\text{F}_3$  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  $\text{KHF}_2$  эмас, HF иштирок этади; чунки у:



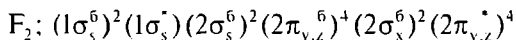
тенгламага мувофиқ диссоциланади:



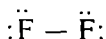
жараёнлар содир бўлади.

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 оддий модда сифатида** икки атомли молекула ( $F_2$ ) лар ҳосил қилади. Унинг молекуляр орбиталлари қуйидаги электрон конфигурацияга эга

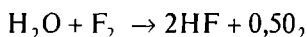


ёки боғловчи орбиталларда бўшаштирувчи орбиталлардагига қараганда иккита ортиқча электрон бўлганлиги сабабли  $F_2$  даги боғланиш тартиби 1 га тенг ва  $F_2$  формуласи қуйидагича ёзилади:

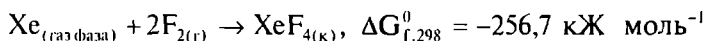


**Фторнинг физик ва кимёвий хоссалари.** Фтор ўзига хос ўткир ҳидли сариқ тусли газ. Газ ҳолатдаги фтор суюқ  $HF$  да эрийди. Суюқ фтор суюқ кислородда чексиз эрийди. Қаттиқ фтор  $-288^\circ C$  дан паст температурада моноклиник тузилишга, ундан юқорида эса куб шаклли молекуляр панжара ҳосил қилади.

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



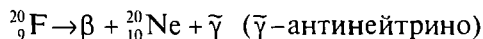
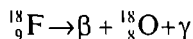
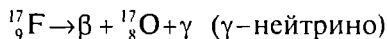
Фтор барча элементлар билан, ҳатто нодир газлар билан реакцияга киришади, масалан:



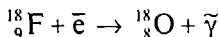
Кислород билан фтор паст температураларда кучсиз электр разряд яратилганида бирикиб, кислород фторидларини ҳосил қилади. Бу бирикмалар эндотермик бирикмалар жумласига киради.  $C$ ,  $Si$ ,  $P$  ва бошқа металлмаслар, шунингдек, кукун ҳолидаги кўпчилик металллар фтор билан бирикиб фторидларга айланади. 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,  $-250^{\circ}\text{C}$  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. Қўрғошин, никель ва миснинг сирти фтор атмосферасида  $100^{\circ}\text{C}$  даёқ шу металлларнинг фторидлари қатлами билан қопланиб, металлнинг ички қисмини фтор таъсирдан сақлайди. Фтор билан бирикма ҳосил қилган элементлар кўпинча ўзларининг мумкин бўлган **максимал** валентлигини намоён қилади, масалан,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{JF}_7$ ,  $\text{OsF}_8$  ва ҳоказо.

Фторнинг сунъий усул билан ҳосил қилинган изотоплари  $^{17}_9\text{F}$ ,  $^{18}_9\text{F}$ ,  $^{20}_9\text{F}$  ларнинг ярим емирилиш 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 емирилиш реакцияларини қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:



Фтор  $^{18}_9\text{F}$  ўзининг К-қаватидаги электрони кўчиши ҳисобига қуйидагича емирилиши 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  $\text{NH}_3$  ўрнида) фреон  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  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 ( $\Delta H_{\text{F}_2}^0 = -159 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) 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 фторидлариинг манфий энтальпиялари катта қийматга эга. Шу сабабдан улар қийинлик билан парчаланади.

Фторид иони  $\text{F}^-$  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,  $\text{AlF}_3$  — ионли тузилишга эга, лекин  $\text{AlCl}_3$  — қават-қават тузилишга эга,  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  ва  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  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  $\text{AgF}$  сувда яхши эрийди, ваҳоланки бошқа кумуш галогенидлар сувда кам эрийди.

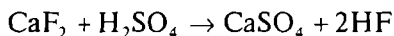
3. Фтор фақат битта (-1) оксидланиш даражасини намоён қилади, чунки унинг L-қобиғида саккиздан ортиқ электрон жойлаша олмайди. Шунга кўра фторнинг углеродли бирикмалари реакцияларда инерт хусусият намоён қилади.

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

5. Фтор билан сув ва ишқорлар орасидаги реакциялар оқибатида оксоионлар ҳосил бўлмайди; ваҳоланки, бошқа галогенларда оксобирикмалар (масалан,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KJO}_3$  лар) ҳосил бўлади.

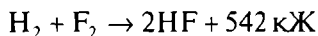
### III.2.2. Водород фторид

Агар плавик шпат  $\text{CaF}_2$  га концентранган сульфат кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  таъсир эттирилса, газсимон водород фторид ҳосил бўлади:

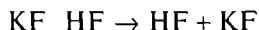


Водород фторид асосан ана шу реакция бўйича олинади. Фторид фторид шишага таъсир этади; шунинг учун бу реакция платина ёки қўрғошиндан ясалган идишларда ўтказилади.

Фтор водород билан ниҳоятда шиддатли равишда бирикади:



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



**Водород фториднинг физик хоссалари.** Тоза водород фторид  $19,5^\circ\text{C}$  дан паст температурада рангсиз, ҳавода кучли тутайдиган суюқлик:  $19,5^\circ\text{C}$  дан юқорида эса рангсиз, ниҳоятда ўткир ҳидли ва захарли газ. Унинг суюқланиш температураси  $-83,1^\circ\text{C}$ . Водород фторид қутбли молекулалардан иборат бўлганлиги туфайли суюқ ҳолатда, ҳам, қаттиқ ҳолатда ҳам кучли ассоциланган бўлади;  $\text{HF}$  молекулалари водород боғланишлар орқали ўзаро бирикиб  $(\text{HF})_n$  ни ҳосил қилади;  $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$  бўлиши мумкин. Ҳона 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  $90^\circ\text{C}$  дан юқорида водород фторид фақат якка-якка молекулалар  $(\text{HF})$  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 кўпчилик 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.  $\text{H}_2\text{F}_2$  нинг солиштирма электр ўтказувчанлиги  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1} \text{ ом}^{-1}$  га тенг.

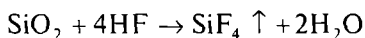
2. Умум эътироф этилган тасаввурларга мувофиқ, водород фториднинг сувдаги эритмаси бир асосли кислота хоссаларини намоён қилади. Сувда HF нинг диссоцилланишидан ҳосил бўлган фтор иони водород фториднинг диссоциланмаган молекуласини ўзига қўшиб олиб мураккаб ион  $\text{HF}_2^-$  га айланади. Бу тасаввурга мувофиқ, водород фториднинг 1 моляр эритмасида 10% га яқин  $\text{HF}_2^-$  ионлари ва тахминан 1 фоиз  $\text{F}^-$  ионлари бордир. Буни қуйидаги тенглама билан тасвирлаш мумкин:



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

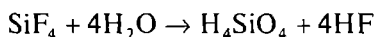
Плавик кислота хлорид кислотага (ва бошқа водород галогенид кислоталарга) қараганда жуда ҳам кучсиз. Плавик кислота олтин ва платинадан ташқари бошқа кўпгина металлларни ҳам ўзида эритади. У қўрғошиннинг фақат сиртига таъсир этади.

3. Плавик кислота шишани емиради: бу реакцияда шиша таркибидаги  $\text{SiO}_2$  плавик кислотада эриб, газсимон кремний(IV) фторид  $\text{SiF}_4$  ҳосил қилади:

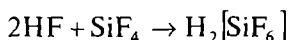




$\text{SiF}_4$  сув гаъсирида гидролизланиб ортосиликат кислота ҳосил қилади:

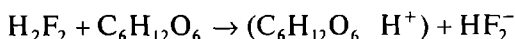


4. Водород фторид  $\text{SiF}_4$  билан реакцияга киришиб, гексафтор силикат кислота ҳосил қилади:

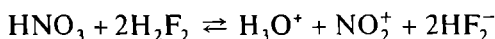
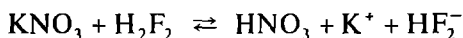


Плавик кислота тузлари  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$  ва  $\text{CaF}_2$  лар сувда ёмон эрийди; лекин унинг кумуш тузи  $\text{AgF}$  сувда яхши эрийди. Темир, алюминий, хром, титан ва бошқа металлларнинг фторидлари ишқорий металлларнинг фторидлари билан комплекс фторидлар ҳосил қилади. Масалан,  $\text{K}[\text{TiF}_5]$ ,  $\text{K}[\text{CrF}_4]$  ва ҳоказо. Оғир металлларнинг фторидлари учувчан бўлади. Масалан,  $\text{UF}_6$  одатдаги шароитда  $56,7^\circ\text{C}$  да қайнайди.

Плавик кислотанинг тузлари заҳарли моддалар жумласига киради. Суюқ ҳолатдаги  $\text{HF}$  глюкоза молекуласини протонлаштиради:



5. Водород фторид ўзининг протонини бошқа моддаларга бериб ўзи  $\text{F}^-$  ионига айлана олади. Протонга нисбатан акцептор моддалар (масалан, бензол) водород фторид билан реакцияга киришганида  $\text{C}_6\text{H}_7^+$  ва  $\text{F}^-$  ҳосил бўлади. Суюқ ҳолатдаги  $\text{H}_2\text{F}_2$  да  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  каби моддалар эрийди, бунда эритувчи билан бу моддалар орасида кимёвий жараён содир бўлади:



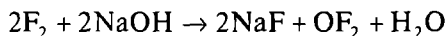
Водород фториднинг 38,3% ли сувдаги эритмаси **азетроп** эритмалар жумласига киради.

### III.2.3. Фторнинг кислородли ва бошқа бирикмалари

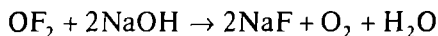
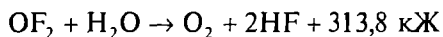
Фторнинг кислородли бирикмалари учта:  $\text{OF}_2$  — кислород фторид;  $\text{O}_2\text{F}_2$  — кислород дифторид,  $\text{O}_3\text{F}_2$  — озон дифторид.

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:



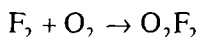
Кислород фторид рангсиз, нафас олиш йўлларига кучли таъсир этадиган газ. Унинг қайнаш температураси  $-145^\circ C$ ; суюқланиш температураси  $-223,8^\circ C$ ; суюқ ҳолда сарғиш тусга эга,  $-200^\circ C$  гача барқарор. Сувда эриганида ёки ишқор таъсирида қуйидаги реакциялар содир бўлади:



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  $102^\circ C$  га тенг. Унинг диполь моменти 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  $-57^\circ C$  да қайнайди ва  $-163,5^\circ C$  да қотади. Қайнаш температурасидан салгина юқорироқда кислород ва фторга ажралиб кетади.

**Озон дифторид  $O_3F_2$**  паст температурада олинадиган кўкимтир-қизил суюқлик; унинг  $-183^\circ C$  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 —

5 °C да парчаланеди. Фторнинг кислородли бирикмаларининг ҳосил бўлиш энтальпиялари ( $\text{кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$  ҳисобида) куйидагича:

$\text{OF}_2$	16,7
$\text{O}_2\text{F}_2$	21,2
$\text{O}_3\text{F}_2$	26,1

Ксеноннинг фторли бирикмалари  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$  диққатга сазовордир. Булардан энг барқарори  $\text{XeF}_4$ , унинг учун  $\Delta G_f^0 = -256,7$ ;  $\text{XeF}_2$  ники эса  $\Delta G_f = -161,2$   $\text{кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$  га тенг.  $\text{XeF}_2$  ва  $\text{XeF}_6$  га қараганда  $\text{XeF}_4$  суяқ  $\text{HF}$  да кам эрийди. Бирикиш реакцияларига заиф киришади. Ксеон фторидлари сув таъсирида парчаланеди. Ксеон фторидлардан фойдаланиб, унинг оксофторидлари ( $\text{XeOF}_2$ ,  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ ) ҳосил қилинади.

### III.3. ХЛОР ВА УНИНГ БИРИКМАЛАРИ

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

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

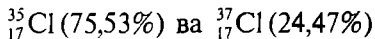
Хлорни 1772 йилда Шееле хлорид кислотага  $\text{MnO}_2$  таъсир эттириш орқали кашф этган. Фақат 1810 йилда Дэвининг хизматлари туфайли хлор кимёвий элемент сифатида танилган (*юнонча* — «хлорос» — сарғиш-яшил).

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

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 Боскунчак кўлларида ош тузи миқдори ҳатто 26% га етади, бундай эритма ош тузига тўйиниб қолади. Шунинг учун бу кўллардан «чўкинди» ош тузи олинади. Бундан ташқари, хлорапатит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Cl}$  таркибида ҳам хлор бўлади.

Инсон аъзоларида қарийб 0,25% гача хлор бўлади. Ошқ-озон суюқлигида 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.

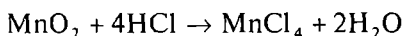
Табиий бирикмаларда хлор иккита изотоп ҳолида учрайди:



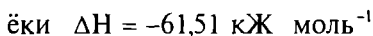
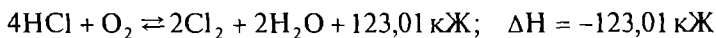
Хлорнинг табиий изотопларидан ташқари 5 та сунъий радиоактив изотоп  $^{33}\text{Cl}$ ,  $^{34}\text{Cl}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{38}\text{Cl}$ , ва  $^{39}\text{Cl}$  лари олинган.

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

Оксидловчи сифатида кўпинча  $\text{MnO}_2$  ишлатилади. Реакция вақтида аввал марганец (IV) хлорид ҳосил бўлади; бу модда беқарор бўлганлиги туфайли  $\text{MnCl}_2$  билан  $\text{Cl}_2$  га ажратилади.

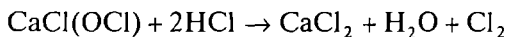


Водород хлорид ўрнида концентранган сульфат кислота билан ош тузидан фойдаланиш ҳам мумкин. Марганец (IV) оксид ўрнида калий перманганат  $\text{KMnO}_4$ , калий бихромат  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , хлорли оҳак  $\text{CaOCl}_2$  каби оксидловчилар ишлатиш мумкин. Водород хлорид ҳаво кислороди билан 400 °C да фақат катализатор (пемзага шимдирилган  $\text{CuCl}_2$ ) 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

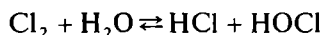
( $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$ ), катодда водород ( $2\text{H}^+ - 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$ ), аж-ралади ва эритмада  $\text{NaOH}$  ҳосил бўлади. Шундай қилиб бу реакциядан асосий мақсад ўювчи натрийни олиш бўлса-да, қўшимча маҳсулот сифатида жуда кўп миқдорда хлор олинади.

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

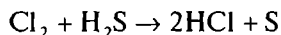
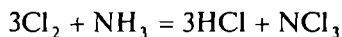
Хлор кучли оксидловчи Кўпчилик металлмас-лар ва металллар (айниқса кукун ҳолатида) хлор билан бирикади:  $2\text{Sb} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{SbCl}_3$  Водород хлор атмосфера-сида ёниб, рангсиз водород хлорид газига айланади:



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



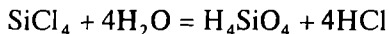
Баъзи гидридлар билан ҳам реакцияда қатнашади:



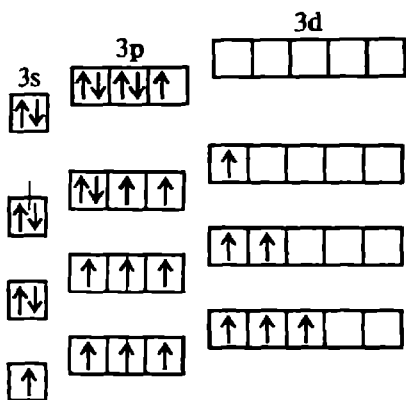
Хлор кўпчилик металлмаслар билан реакцияга киришиб хлоридлар ( $\text{XeCl}_2$ ,  $\text{XeCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ) ҳосил қилади. Улар-нинг баъзилари *хлорангидрид* хусусиятига эга:

---

\* *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:  $3s^23p^53d^0$ .



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  $\text{HClO}_2$  ни ҳосил қила

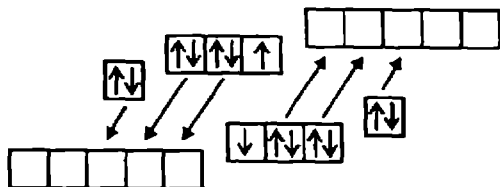
олади, бу кислотага калий хлорит  $\text{KClO}_2$  тузи мувофиқ келади.

*Иккинчи ҳолда* таркибидаги хлорнинг оксидланиш даражаси +5 га тенг бирикмалар ҳосил бўла олади. Бундай бирикмалар жумласига хлорат кислота  $\text{HClO}_3$  ва унинг тузлари, масалан, калий хлорат  $\text{KClO}_3$  (бертоле тузи) ни киритиш мумкин.

*Учинчи ҳолатда* хлор +7 га тенг оксидланиш даражани намоён қилади, улар жумласига перхлорат кислота  $\text{HClO}_4$  ва унинг тузлари — перхлоратлар, масалан,  $\text{KClO}_4$  — калий перхлоратни киритиш мумкин. Демак, хлорнинг оксидланиш даражаси  $-1, +1, +3, +5, +6$  ва  $+7$  бўла олади.

Хлор молекуласи икки атомдан иборат. Хлор атомида  $3p$ - ва бўш  $3d$ -поғоначалар мавжуд бўлганидан  $\text{Cl}_2$  молекуласида яна иккита қўшимча боғ вужудга келади. Шунга кўра,  $\text{Cl}_2$  молекуласининг диссоциланиш энергияси  $\text{F}_2$  молекуласининг диссоциланиш энергияси ( $158 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) дан катта ( $243 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

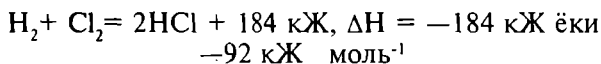
**Хлорнинг ишлатилиши.** Хлор кимё ва металлургия саноатида кучли оксидловчи сифатида, ичимлик сувни микроблардан зарарсизлантиришда ишлатилади.



Оқлагич оҳак ( $\text{CaOCl}_2$ ), гипохлоритлар (масалан,  $\text{KOCl}$ ) матони оқартириш учун қўлланилади. Шунингдек, хлорли органик моддалар (хлорофром  $\text{CHCl}_3$ , тўрт хлорли углерод  $\text{CCl}_4$ , 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:

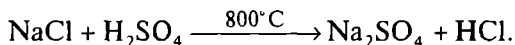
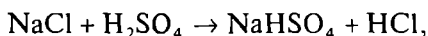


Бу реакция фотохимёвий занжир механизми бўйича содир бўлади.

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

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

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



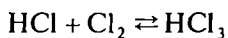
Биринчи босқич одатдаги температурада, иккинчи босқич эса юқори температурада ( $800^\circ\text{C}$ ) боради.

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 гази 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  ва  $\text{Cl}^-$  ионларидан тузилганлиги аниқланган. Хлорид кислотанинг сувдаги эритмаси ўзида бироз миқдорда хлор эритади:



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

га тенг.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  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.

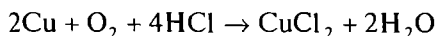
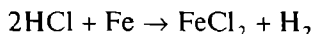


## Водород галогенидларнинг азеотроп эритмалари

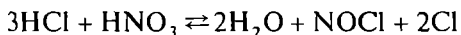
Бирикма-нинг формуласи	Азеотроп аралашманинг таркиби. %	Азеотроп аралашманинг қайнаш температураси, °С	Азеотроп аралашма зичлиги, г см <sup>-3</sup>	Водород галогениднинг диполь моменти. Кл м
HF	35,4 HF	120	1,1	0,64
HCl	20,24 HCl	110	1,1	0,34
HBr	48 HBr	126	1,6	0,26
HJ	57 HJ	127	1,7	0,29

Металл хлоридлари хлорид кислота тузларидир. Кўпчилик металлларнинг хлоридлари сувда яхши эрийди. Лекин, кумуш хлорид AgCl, мис(I) хлорид CuCl<sub>2</sub>, симоб(I) хлорид Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, таллий(I) хлорид TlCl, кўрғошин(II) хлорид PbCl<sub>2</sub> лар сувда ёмон эрийди.

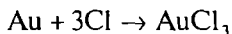
Хлорид кислота кўпчилик металллар билан реакцияга киришади, масалан:



3 моль HCl ва 1 моль HNO<sub>3</sub> (концентранган эритмалари) аралашмаси («зар суви» ёки «шоҳ ароғи»)да нодир металллар ҳам эрийди; бу эритмада қуйидаги мувозанат система қарор топади:



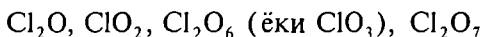
унда олтиннинг эритмага ўтиши қуйидаги тенглама билан ифодланади:



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 ошқозонида кислота етишмаган беморларга ичиш учун берилади.

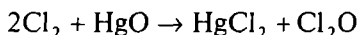
### III.3.2. Хлорнинг кислородли бирикмалари

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

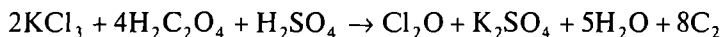


Шунингдек,  $\text{ClO}_2$  ва  $\text{Cl}_2\text{O}$  парчаланганда оралиқ махсулот сифатида  $\text{ClO}$  ҳосил бўлиши ҳам исбот қилинган. III. 3-жадвалда хлор оксидларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари, қайнаш ва қотиш температуралари, ҳар қайси оксидга мувофиқ келадиган кислоталарнинг формулалари келтирилган.

$\text{Cl}_2\text{O}$  - хлор(I) оксид, қуруқ симоб(II) оксидга  $0^\circ\text{C}$  да хлор юбориш йўли билан ҳосил қилинади:



Уни бошқа реакция орқали ҳам олиш мумкин:

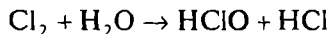


$\text{Cl}_2\text{O}$  - сарғиш-қўнғир газ, у беқарор модда, портлайди.

III. 3-жадвал

Хлор оксиднинг формуласи	Хлорнинг оксидланиш даражаси	Оксиднинг ҳосил бўлиш энтальпияси. $\text{кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$	Оксиднинг қайнаш температураси, $^\circ\text{C}$	Оксиднинг қотиш температураси, $^\circ\text{C}$	Мувофиқ келадиган кислота формуласи
$\text{Cl}_2\text{O}$	+1	-76,8	+3,8	-116	$\text{HClO}$
	+3	—	—	—	$\text{HClO}_2$
$\text{ClO}_2$	+4	-104,6	+11,0	-59	—
	+5	—	—	—	$\text{HClO}_3$
$\text{Cl}_2\text{O}_6$	+6	-154,8	+2,03	+3,5	—
$\text{Cl}_2\text{O}_7$	+7	-264,8	+80	-91,5	$\text{HClO}_4$

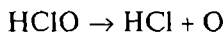
$\text{Cl}_2\text{O}$  нинг диполь momenti  $0,65 \text{ Кл.м.}$ ; хлор атоми билан кислород атоми орасидаги масофа ( $\text{Cl}-\text{O}$ )  $0,168 \text{ нм}$  га тенг,  $\text{ClO}^-$  гипохлорит ион номи билан юритилади. Масалан,  $\text{NaClO}$  -натрий гипохлорит деб аталади. Гипохлоритларга мувофиқ келадиган кислота гипохлорит кислота, хлоритларга мувофиқ келадиган кислота хлорит кислота  $\text{HClO}_2$  дир. Гипохлорит кислота  $\text{HClO}$  хлорнинг гидролизи натижасида ҳосил бўлади (диспропорцияланиш реакцияси):



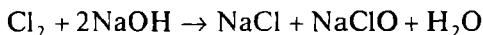
Реакцион аралашмага симоб(II) оксид қўшилса, у HCl билан реакцияга киришиб, мувозанатни ўнгга силжитади, бунинг натижасида HClO нинг суюлтирилган эритмаси олинади.

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

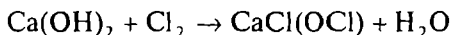
Гипохлорит кислота парчаланиб, атомар кислород чиқариб туради:



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



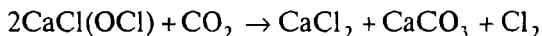
Бу реакция натижасида ҳосил бўлган суюқлик кўп вақтлардан (1820 йилдан) бери Л а б о р а к с у в и номи билан оқартириш мақсадлари учун ишлатилиб келади. Каллий гидроксид эритмасига хлор юборилишидан ҳосил бўлган суюқлик Ж а в е л с у в и деб аталади (у ҳам матоларни оқартириш учун ишлатилади). Оҳак эритмасига тўйингунча хлор юборилса, хлорид ва гипохлорит кислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



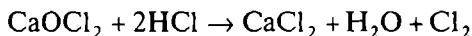
Бу туз хлорли оҳак номи билан юритиладиган модданинг асосий таркибий қисмини ташкил этади. Аслида хлорли оҳак таркибида (энг камида) учта модда бўлади:



У ҳавода парчланади:



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



Хлорли оҳак матоларни оқартириш ва дезинфекция мақсадлари учун ишлатилади.

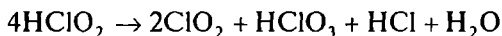
Хлорит кислота ангидриди ( $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ) олинган эмас. Хлорит ( $\text{HClO}_2$ ) кислотанинг ўзи ҳам фақат суюлтирилган сувли эритмаларда бўлади, ҳалос. У барқарорлиги кам кислота. Унинг диссоциланиш константаси одатдаги шароитда  $5 \cdot 10^{-3}$  га тенг.

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

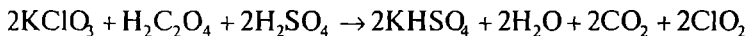
*Хлоритлар фақат кислотали муҳитдагина кучли оксидловчи бўла олади; гипохлоритлар эса ҳар қандай муҳитда ҳам оксидловчи хоссаларини намоён қилаверади. Хлоритлар қиздирган вақтда ёки зарб таъсиридан кучли портлаб парчаланadi:*



Хлорит кислота  $\text{HClO}_2$  парчаланганда хлорат кислота  $\text{HClO}_3$  ва  $\text{ClO}_2$  ҳосил бўлади:

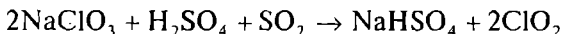


Хлор(IV) оксид  $\text{ClO}_2$  га мувофиқ келадиган кислота олинган эмас. Хлор(IV) оксид олиш учун хлоратларни сульфат кислота билан парчалаш ёки уларни бирор қайтарувчи, масалан, оксалат кислота таъсирида қайтариш керак:



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:

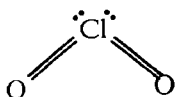


Хлор(IV) оксидга пиридин қўшиб унинг барқарорлиги оширилади.  $\text{ClO}_2$  нинг сувдаги эритмаси матоларни оқартиришда ва унга охор беришда ишлатилади.

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

сида ҳисобланган молекуляр массаси  $\text{ClO}_2$  формуласига мувофиқ келади ( $\Delta H_{f(298)}^0 = 109,5 \text{ кЖ моль}^{-1}$ ).

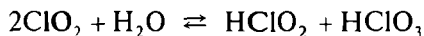
$\text{ClO}_2$  — қутбли модда, унинг диполь momenti 0,26 Кл·м. га тенг.  $\text{ClO}_2$  да хлорнинг валент бурчаги  $110,5^\circ\text{C}$ . Унда хлор атоми  $sp^2$  — гибридланиш ҳолатида бўлади, унинг тузилиш формуласи:



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:



$\text{HClO}_2$  фақат эритмада мавжуд.

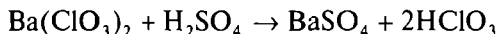
Хлорат ангидрид  $\text{Cl}_2\text{O}_5$  олинган эмас, у фақат эритмада мавжуд; бошқа  $\text{Cl(V)}$  бирикмаларидан яна бири — беш фторли хлор —  $\text{ClF}_5$  ниҳоятда беқарор модда ва унинг хоссалари ҳалигача яхши ўрганилмаган. Хлоратлар гипохлоритларнинг  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  да парчаланишидан ҳосил бўлади, масалан:



Қайноқ ишқор эритмасига хлор юбориш йўли билан бертоле тузи  $\text{KClO}_3$  олинади:



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



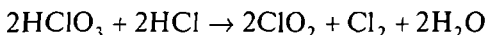
Бу реакцияда ҳосил бўлган чўкмани филтрлаш ва эритмани вакуумда паст температурада буғлатиш йўли билан хлорат кислотанинг концентрланган эритмаси олинади. У суви эритмадагина барқарор.

Хлорат кислота  $\text{HClO}$  ва  $\text{HClO}_2$  га қараганда барқарорроқ модда, лекин у ҳам эркин ҳолатда парчаланиб кетади. Унинг концентрланган (сувдаги 40% ли) эритмалари олин-

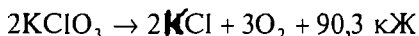
ган. Эритманинг концентрацияси янада оширилганда  $\text{HClO}_3$  парчаланиб кетади.

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  $\text{HNO}_3$  ни эслатади; хусусан, хлорат кислотанинг хлорид кислота билан аралашмаси худди зар суви сингари ниҳоятда кучли оксидловчи ҳисобланади:



Хлорат кислота тузлари — металл хлоратлар  $\text{MeClO}_3$  одатдаги температурада тамомила барқарор, сувда яхши эрийдиган рангсиз моддалар бўлиб қиздирилганда (катализатор иштирокида) кислород ажратиб парчланади:



Катализаторсиз қиздирилганда эса парчаланиш қуйидагича боради:



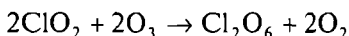
$\text{KClO}_3$  бирданига қаттиқ қиздирилса портлайди, ҳозирги вақтда  $\text{KClO}_3$  ва  $\text{NaClO}_3$  қайноқ  $\text{KCl}$  ҳамда  $\text{NaCl}$  эритмаларини электролиз қилиш йўли билан олинади.

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  $\text{KClO}_3$  гугурт тайёрлашда, мушакбозликда, тиббиёт ва бошқа мақсадлар учун ишлатилади.

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

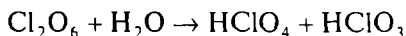
Суюлтирилган  $\text{ClO}_2$  га  $0^\circ\text{C}$  да озон юбориш орқали хлор(VI)оксид олинади:



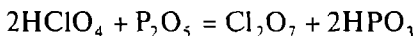
Хлор(VI) оксид одатдаги температурада қорамтир қизил тусли суюқлик ( $3,5^\circ\text{C}$  да қотади ва  $203^\circ\text{C}$  да қайнайди), тоза ҳолда барқарор, лекин органик моддалар тегса портлаб кетади. Хлор(VI)оксиднинг суюқ ҳолатдаги молекуляр мас-

саси  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  формулага, буғ ҳолатидагиси эса  $\text{ClO}_3$  формулага мувофиқ келади.

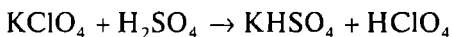
Хлор(VI) оксид аста-секин сувда эриб, хлорат ва перхлорат кислоталарнинг аралашмасини ҳосил қилади:



$\text{Cl}_2\text{O}_7$  рангсиз мойсимон суюқлик; унинг қайнаш температураси  $83^\circ\text{C}$ , перхлорат кислотадан сувни фосфат ангидрид ёрдамида йўқотиш орқали олинади:



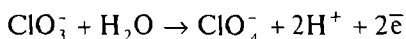
Перхлорат кислота  $\text{HClO}_4$  эса перхлоратларга концентранган  $\text{H}_2\text{SO}_4$  таъсир эттиришдан ҳосил бўлади:



Уни вакуумда ниҳоятда эҳтиётлик билан ҳайлаб, 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:



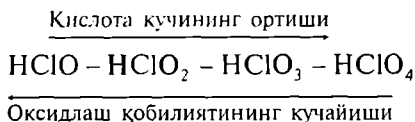
Перхлорат кислота — ҳавода тутайдиган, осон парчаланадиган рангсиз суюқлик; тоза  $\text{HClO}_4$  органик моддалар таъсирида тез парчаланиб кетади; у вакуумда  $90\text{—}150^\circ\text{C}$  да қайнайди —  $112^\circ\text{C}$  да қотади. Перхлорат кислота сувда яхши эрийди; сув билан азеотроп эритма (72%  $\text{HClO}_4$  ва 28% сув) ҳосил қилади. Унинг бу эритмаси 2,67 кПа босим шароитида  $111^\circ\text{C}$  га яқин температурада ҳайдалади. Перхлорат кислотанинг ана шундай эритмаси ёруғлик таъсиридан парчаланмайди ва узоқ вақт сақланади.  $\text{HClO}_4$  ниҳоятда кучли кислотадир.

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

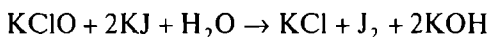
$\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $50^\circ\text{C}$  да суюқланади);  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ишқорий металлларнинг ва ишқорий-ер металлларнинг перхлоратлари гидролизланмайди, лекин металлмасларнинг перхлоратлари, масалан,  $\text{JClO}_4$  гидролизланади.

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

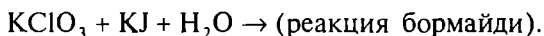


Бу қаторда чапдан ўнгга томон кислоталарнинг барқарорлиги ҳам ортади. Гипохлорит аниони  $\text{ClO}^-$  нинг ҳосилалари ҳар қандай муҳитда ҳам оксидловчи бўла олади; масалан:

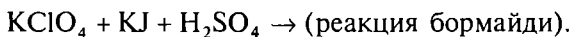


$\text{HClO}$  нинг ўзи ниҳоятда кучсиз кислота.

Хлорат аниони  $\text{ClO}_3^-$  нинг ҳосилалари анча барқарор; улар фақат кислотали муҳитда оксидловчи сифатида реакцияга киришади:



Перхлорат аниони  $\text{ClO}_4^-$  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 еттитадан ( $s^2p^5$ ) 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 ядролараро масофа катталашади; бинобарин, молекулаларининг диссоциланиш энергияси камаё боради, чунончи,  $\text{Cl}_2$  нинг диссоциланиш энергияси  $243 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$  га



тенг бўлган ҳолда,  $\text{Br}_2$  ининг диссоциланиш энергияси  $199 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\text{I}_2$  ининг диссоциланиш энергияси  $151 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$  дир.

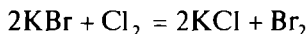
### III.4.1. Бром Br

$Z=35$ ; 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  $\text{KLM } 4s^2 4p^5$ .

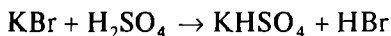
Бром 1826 йилда Балар томонидан денгиз суви тузлари таркибидан ажратиб олинган, денгиз сувида  $0,01\%$  бромидлар учрайди.

**Табиатда тарқалиши.** Бром туз конларининг устки қаватларида бром карналлит  $\text{KBr}$   $\text{MgBr}_2$   $6\text{H}_2\text{O}$  ва бром сільвинит  $\text{KCl}$   $\text{KBr}$  минераллари ҳолида учрайди.  $\text{NaBr}$  ва  $\text{KBr}$  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 аралашиб қолган хлорни йўқотиш учун уни яна бир марта калий бромид эритмасидан ўтказиб, сўнгра буғлатилади. Хлор олишда қўлланилган реакциялардан фойдаланиб бром ҳам олиш мумкин. Масалан, лабораторияда  $\text{MnO}_2$  билан  $\text{KBr}$  аралашмасига концентрланган сульфат кислота таъсир эттириш йўли билан бром олинади:



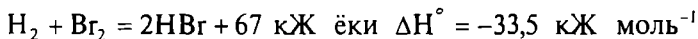
Бром электролиз усулида ҳам олинади.

**Физик хоссалари.** Бромнинг энг муҳим физик хоссалари қуйидагилардан иборат: молекула таркиби  $\text{Br}_2$ ; қайнаш температураси  $58,8^\circ\text{C}$ ,  $-7,3^\circ\text{C}$  да суюқланади, солиштирма массаси ( $20^\circ\text{C}$  да)  $3,14 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ,  $100 \text{ г}$  сувда  $20^\circ\text{C}$  да  $3,55\text{г}$  бром эрийди.

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

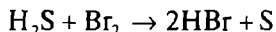
Бром буғлари шиллиқ пардаларни яллиғлантиради ва касалликларга дучор қилади. Суюқ бром терига тушса, узоқ вақт тузалмайдиган яралар ҳосил қилади. Бромли сув совитилганда  $\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  таркибли кристаллгидрат ажралиб чиқади ( $-10^\circ\text{C}$  дан пастда).

**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:

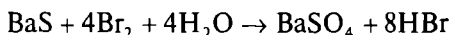


$927^\circ\text{C}$  да  $\text{Br}_2$  молекулаларининг 2,1 фоизи атомларга парчаланadi.

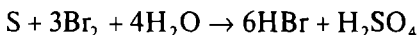
Бром кўпчилик металл ва металлмаслар билан хона температурасида реакцияга киришади; лекин кислород, азот, углерод ва нодир газлар билан бевосита бирикмайди. Бром водород сульфид билан қуйидаги тенгламага мувофиқ реакцияга киришади:



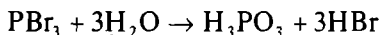
Бромли сув барий сульфидни барий сульфатга айлантиради:



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



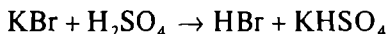
Бром фосфор билан бирикиб  $\text{PBr}_3$  ни ҳосил қилади;  $\text{PBr}_3$  гидролизга учраганида  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ва  $\text{HBr}$  ҳосил бўлади:



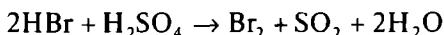
**Ишлатилиши.** Бром кимё лабораторияларида органик моддаларни синтез қилишда катта аҳамиятга эга. Таркибида бром бўлган баъзи дорилар (масалан, бромурал), тиббиётда ишлатилади. Кумуш бромид фотоплёнкалар тайёрлашда, бромли сув эса оксидловчи сифатида ишлатилади.

### III.4.2. Водород бромид

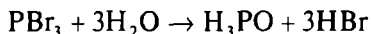
Водород билан бромнинг бевосита бирикишидан водород бромид ҳосил бўлади. Шунингдек, калий бромидга сульфат кислота таъсир эттириш йўли билан ҳам водород бромид олиниши мумкин:



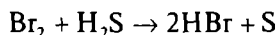
Лекин бу реакция учун қўлланиладиган  $H_2SO_4$  концентрацияси у қадар юқори бўлмаслиги (унинг солиштирма массаси 1,4 г/мл дан кам бўлиши) керак. Акс ҳолда ҳосил бўладиган водород бромид оксидланиб бром ажрала бошлайди:



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:



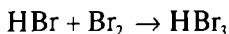
Водород бромид ўткир ҳидли рангсиз газ; ҳавода худди  $HCl$  каби тутайди.

Водород бромид сувда яхши ( $10^\circ C$  да 1 ҳажм сувда 600 ҳажм) эрийди. Униг 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:

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

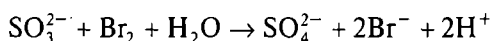
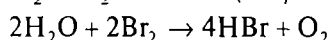
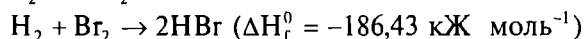
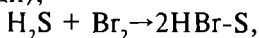
га тенг эканлиги мувозанат сезиларли даражада ўнг томонга силжиганлигини кўрсатади.

Бромид кислота тузлар — металл бромидлар сувда яхши эрийди; фақат баъзи оғир металлларнинг бромидлари (масалан,  $\text{AgBr}$  ва  $\text{PbBr}_2$ ) сувда оз эрийди.

Бромни тавсифловчи реакциялар тенгламалари:



$2\text{Na} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NaBr}$  (реакция давомида портлаш кузатилади),

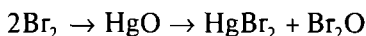


Терига бром тегса кучли оғрийдиган, узоқ вақтлар давомида тузалмайдиган яралар пайдо бўлади. Бромнинг буғи хатто оз концентрацияда ҳам нафас олиш йўллари учун жуда ҳавфли.

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

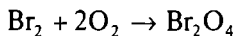
### III.4.3. Бромнинг кислородли бирикмалари

Бром оксидлари қийин ҳосил бўладиган моддалар бўлиб, улар ниҳоятда беқарор. Ҳозиргача бромнинг куйидаги оксидлари олинган:  $\text{BrO}_2$  — бром(IV) оксид,  $\text{Br}_2\text{O}$  — бром(I) оксид ва  $\text{BrO}_3$  — бром(VI) оксид.  $\text{BrO}_2$  худди  $\text{Cl}_2\text{O}$  каби олинади:

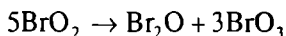


Бром(I) оксид — қорамтир жигарранг қаттиқ модда, у —  $40^\circ\text{C}$  дан юқорида бром ва кислород ҳосил қилиб парчаланadi.

$\text{BrO}_2$  ёки  $\text{Br}_2\text{O}_4$  — бром (IV) оксид равшан сариқ рангли қаттиқ модда, уни милтиллаган разряд таъсирида олиш мумкин:



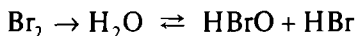
Бу модда  $-50^\circ\text{C}$  дан юқорида парчаланеди:



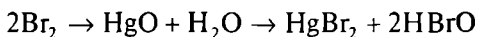
Ҳосил бўлган  $\text{BrO}_3$  ҳам беқарор модда.

Бромнинг кислородли кислоталари учта:  $\text{HBrO}$  — гипобромит кислота,  $\text{HBrO}_3$  — бромат кислота ва  $\text{HBrO}_4$  — 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:

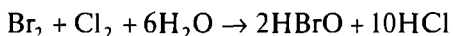


Мувоzanатдаги системада  $\text{HBr}$  ни боғлаш учун бромли сувга симоб(II) оксид қўшилади:



Ҳосил бўлган  $\text{HBrO}$  эритмасини вакуумда  $30^\circ\text{C}$  да буғлатиш билан гипобромит кислота концентрацияси 6 фоизга етказилади.

Бу кислота бошқа усуллар билан ҳам олиниши мумкин:



Гипобромит кислота тузлари гипохлоритлар каби ҳосил бўлади.

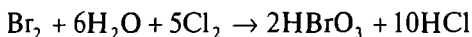
Гипобромитлар беқарор моддалар бўлиб, худди гипохлоритлар каби қиздирганда диспропорцияга учрайди:



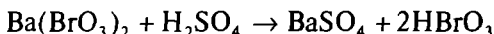
Бу реакция натижасида ҳосил бўладиган  $\text{KBrO}_3$  (калий бромат) катта аҳамиятга эга. Техникада  $\text{KBrO}_3$  худди  $\text{KClO}_3$  каби электролиз йўли билан олинади.

Бромат кислота  $\text{HBrO}_3$  калий броматга суюлтирилган сульфат кислота таъсир эттириб олинади.

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

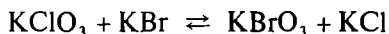


Бу кислотани бошқа усулда ҳам олиш мумкин:



Бромат кислота фақат сувдаги эритмада барқарор модда: унинг кислота кучи хлорат кислотаникидан пастроқ, лекин  $\text{HClO}_3$  га қараганда  $\text{HBrO}_3$  анча барқарор, унинг концентрациясини 50 фоизга етказиш мумкин.

Хлоратларга бромидлар таъсир эттирилганида ҳам броматлар ҳосил бўлади, масалан:

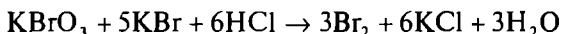


Бу реакция мувозанатининг чапдан ўнга силжишига сабаб шуки, галогенларнинг тартиб рақами ортиши билан уларнинг кислород бириктириш қобилияти ортиб боради.

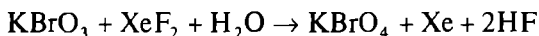
$\text{HBrO}$  ва  $\text{HBrO}_3$  фақат сувдаги эритмаларда барқарордир.  $\text{HBrO}$   $30^\circ\text{C}$  дан пастда 6 фоизга,  $\text{HBrO}_3$  эса 50 фоизга қадар концентрлаш мумкин.

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

Броматлар билан бромидлар орасида кислотали муҳитда борадиган реакция диққатга сазовордир:

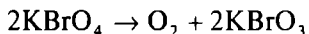


Бу реакцияда ҳосил бўладиган бром қайтарувчилар миқдорини аниқлашда қўлланилади. Бу усул аналитик кимёда броматометрия номи билан юритилади. 1968 йилда перброматлар ҳам олинди. Биринчи марта ўтказилган реакция тенгламаси:

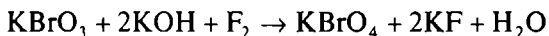


Пербромат кислота  $\text{HBrO}_4$  фақат эритмалардагина маълум, уни вакуумда 80% ли ҳолгача концентрлаш мумкин. Қиздирилганда парчаланади, жуда кучли кислота, эритмаларда ҳам кучли оксидловчи. Уни олиш учун  $\text{KBrO}_4$  эритмасини  $\text{H}^-$ -катионит орқали ўтказиш қулай.

Бу кислотанинг тузлари — перброматлар оддий шароитда турғун кристалл моддалардир,  $250^\circ\text{C}$  дан юқори температурада парчаланади:



Пербромат тузлари сувда яхши эрийди, оксидловчилик хоссалари кислотасиникидан заифроқ. Уларни олиш учун  $\text{NaBrO}_3$  ёки  $\text{KBrO}_3$  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 қобиғидаги 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  $\text{NaJO}_3$  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.

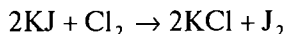
Денгиз сувида йод жуда кам миқдорда учрайди, лекин денгизда ўсадиган баъзи сув ўтлари (денгиз карами—ламинария) йод тузларини ўзида тўплайди. Кучли бўрон вақтларидаги тўлқинлар бу ўтларни қирғоққа чиқариб ташлайди, улар қуришиб ёқилади, уларнинг кулидан 2% га қадар йод тузлари олинади. Кул таркибидаги 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

сувлар йод олиш учун янги манба бўлиб қолди. Денгиз сувида йод  $2\text{--}3\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  концентрацияда бўлади.

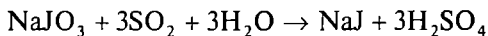
Йод «тоза» элемент ҳисобланади, чунки табиатда унинг фақат бир изотопи —  $^{127}_{53}\text{J}$  учрайди, лекин унинг жуда кўп сунъий изотоплари олинган.

### **Йоднинг олиниши.**

1. Йодидларга хлор таъсир эттириш йўли билан олиниши мумкин:



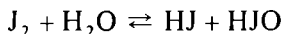
2. Чили селитрасидан  $\text{NaNO}_3$  кристалланганда ортиб қоладиган эритма таркибида натрий йодат бўлади. Бу эритмадан йод олиш учун эритмага  $\text{SO}_2$  юборилади (ёки  $\text{H}_2\text{SO}_3$  нинг тузлари кўшилади). Бу вақтда натрий йодат икки босқичда йодга қадар қайтарилади:



Денгиз ўсимликлари ўз хужайраларида бу элементни йиғади. Масалан, денгиз карами таркибида (қуритилганида) 0,5 фоиз йод борлиги маълум. Шуни назарга олиб, денгиз ўсимликларининг кулидан хлор ёрдамида йод олинади. Йодни нефть чиқадиган жойлардаги ер ости сувларидан ҳам олиш мумкин. Бунда йодидларни нитратлар ёрдамида оксидлашга, ҳосил бўлган йодни кўмирга адсорбилаб, уни ушлаб қолиш мумкин.

Ишлаб чиқаришда олинадиган йод унча тоза бўлмайди: у албатта, тозаланиши керак. Йодни тозалаш унинг сублиматланиш хоссасига асосланган.

**Йоднинг хоссалари.** Йод одатдаги температурада қўнғир тусли ромбик, металл ялтироқлигига эга бўлган кристалл модда, лекин яхши буғланади. Йоднинг буғ босими  $113,7\text{ }^\circ\text{C}$  да  $53,33\text{ кПа}$  га етади. Йод буғлари икки атомли молекулалардан иборат. Йод молекулаларининг атомларга ажралиши  $927\text{ }^\circ\text{C}$  да 13 фоизга етади. Йод сувда жуда оз (5000 қисм сувда 1 қисм) эрийди, бу вақтда йоднинг оксидланиш даражаси 0 дан +1 ва -1 га қадар ўзгаради, яъни диспропорцияланиш содир бўлади:





Йоднинг юқоридаги тенглама бўйича гидролизланиш константаси кичик:  $K = 5 \cdot 10^{-13}$ . Лекин йод молекулалари кутбсиз бўлганлиги сабабли йод органик эритувчиларда (спирт, бензол, эфир, хлороформ кабиларда) яхши эрийди.

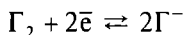
Йод билан эритувчи молекулалари орасида ўзаро таъсир борлиги туфайли эритмаларнинг ранги бинафша ёки кўнғир тусли бўлади.

Агар бу ўзаро таъсир кучсиз бўлса (масалан,  $CCl_4$  да), эритма бинафша тусга киради. Ўзаро таъсир кучлироқ бўлса (масалан, ацетонда) эритма кўнғир тусни эгаллайди.

Агар сувга  $KJ$  ёки  $HJ$  қўшилса, ундай сувда йод яхши эрийди, чунки  $KJ_3$  (ёки  $HJ_3$ ) таркибли комплекс бирикма ҳосил бўлади. Бундай ҳолларда ҳатто  $KJ_9$  таркибли бирикма ҳосил бўлиши мумкин. Одатда йоднинг спиртдаги 10 фоизли эритмаси табобатда қўлланилади. Йод крахмалга таъсир этганда крахмал тўқ-зангори рангга киради. Қиздирилганда эса бу кўк ранг йўқолиб кетади, совитилганда яна кўк ранг тикланади.

Кимёвий жиҳатдан йод оксидловчилар жумласига киради, лекин унинг оксидловчилик хоссалари хлор ва бромникига қараганда кучсизроқ ифодаланган.

$F-Cl-Br-J-At$  қаторида чапдан ўнгга томон элементларнинг электронга мойиллиги камая боради. Шунга кўра эркин ҳолатдаги галогенларнинг оксидловчилик потенциали  $F_2-Cl_2-Br_2-J_2-At_2$  қаторида чапдан, ўнгга томон камаяди:



(бу ерда:  $G$ —галоген).

$F_2-Cl_2-Br_2-J_2-At_2$  қаторида чапдан ўнгга томон галогенларнинг қайтарувчи сифатидаги хоссалари кучаяди; бинобарин, агар бром нитрат кислотани  $NO$  га қадар қайтарса, йод ҳатто сульфат кислотани  $SO_2$  га қадар қайтаради:



Йод ўз бирикмаларида  $-1$ ,  $+1$ ,  $+3$ ,  $+5$  ва  $+7$  га тенг оксидланиш даражаларига эга бўлади.

Йод металлмаслар ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $F_2$ ,  $O_2$ ,  $Si$ ,  $N_2$ ,  $P$  ва бошқалар) билан бирикмалар ҳосил қилади.  $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$  (газ) учун  $\Delta H^\circ = 26,57 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

### 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 қўшсак, 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** бўйсунади; бу қонун қуйидагича таърифланади:

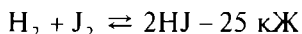
**Бир-бири билан аралашмайдиган икки фаза орасида тақсимланган моддалар концентрацияларининг нисбати аини температурада ўзгармас қийматдир:**

$$C_1 / C_2 = D$$

Бу ерда:  $C_1$ —модданинг органик эритувчидаги концентрацияси,  $C_2$ —модданинг сувдаги концентрацияси,  $D$ —айни модданинг икки фаза орасидаги тақсимланиш коэффициенти. Бу қонун газларнинг суюқликларда эришига оид Генри қонунини эслатади. Йоднинг сув билан  $CCl_4$  орасида тақсимланиш коэффициенти  $D = 85$ ; унинг хлороформ билан сув орасида тақсимланиш коэффициенти  $D = 130$  га тенг. Нернстнинг тақсимланиш қонуни аини 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.

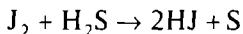
### III.7. ВОДОРОД ЙОДИД

Водород билан йод юқори температурада бирикади:

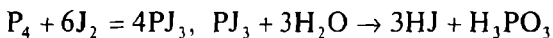


Катализатор (Pt) иштирокида реакция тезда мувозанат ҳолатига келади.

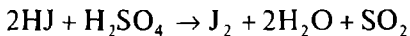
Водород йодиднинг сувдаги эритмасини ҳосил қилиш учун кукун қилиб майдаланган йодга водород сульфид таъсир эттириш мумкин:



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

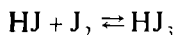


Аммо йодидларга концентрланган сульфат кислота таъсир эттириб HJ олиб бўлмайди, чунки ҳосил бўлган водород йодид оксидланиб қолади:



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:

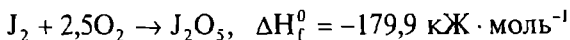
$$K = \frac{[J_3^-]}{[J^-] \cdot [J_2]} = 140$$

бром тутган системаникидан тахминан 8 марта катталиги кўриниб турибди.

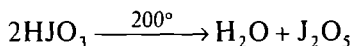
Ишқорий металллар, ишқорий-ер металллар ва кўпчилик бошқа металлларнинг йодидлари сувда яхши эрийди. Кумуш йодид  $AgJ$  ёмон эрийди,  $PbJ_2$  эса қайноқ сувда яхши эрийди, лекин совуқ сувда ёмон эрийди.

### III.7.1. Йоднинг кислородли бирикмалари

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



$\text{J}_2\text{O}_5$  одатда  $\text{HJO}_3$  нинг парчаланишидан ҳосил бўлади:



$\text{J}_2\text{O}_5$  экзотермик бирикма,  $300^\circ\text{C}$  қиздирилганда йод билан кислородга ажралади. Унинг солиштирма массаси  $4,8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ .

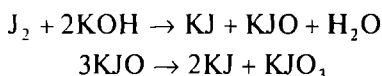
Бундан ташқари  $\text{J}_2\text{O}_4$ ,  $\text{J}_4\text{O}_9$  каби оксидлар ҳам маълум. Лекин бу моддаларни йодат кислотанинг йод ва  $\text{JO}^+$  билан ҳосил қилган тузлари  $\text{J}(\text{JO}_3)_3$  ва  $\text{JO}(\text{JO}_3)$  деб қараш мумкин.

Йоднинг кислородли кислоталари: гипойодит кислота  $\text{HJO}$ , йодат кислота  $\text{HJO}_3$  ва перйодат кислота  $\text{HJO}_4$  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,  $\text{HJO}_4$  ни *метаперйодат кислота*,  $\text{H}_3\text{JO}_5$  ни *мезоперйодат кислота* ва  $\text{H}_5\text{JO}_6$  ни *ортоперйодат кислота* деб юритилади.

Мета- ва мезоперйодат кислоталар беқарор моддалар бўлиб, ортоперйодат кислота эркин ҳолда рангсиз, ҳавода ёйилиб кетадиган (суюқланиш температураси  $130^\circ\text{C}$ ) кристалл моддадир. Перйодат кислотанинг тузлари ичида ортоперйодатлар ( $\text{M}_5\text{JO}_6$ ) энг барқарор бўлиб, метаперйодатлар ( $\text{MJO}_4$ ) эса қиздирганда кўпинча портлаб парчаланади.

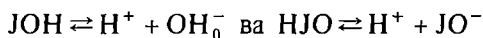
Гипойодит кислота ва унинг тузлари — гипойодитлар ( $\text{MJO}$ ) жуда беқарор моддалар бўлиб, осонлик билан йодатлар ( $\text{MJO}_3$ ) га ўтади.

$\text{HJO}$  ва унинг тузлари фақат эритмаларда барқарор. Лекин гипойодитлар ( $\text{MJO}$ ) 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:

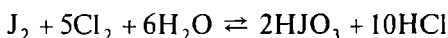


тенгламалари бўйича диссоциланади.  $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HJO}$  қаторида модданинг барқарорлиги ва оксидлаш хоссаси чапдан ўнгга томон заифлашади.

Йод(V) оксид  $\text{J}_2\text{O}_5$  га мувофиқ келадиган кислота йодат кислота  $\text{HJO}_3$  дир. Уни ҳосил қилиш учун йодга нитрат кислота  $\text{HNO}_3$  ёки хлорли сув таъсир эттирилади:

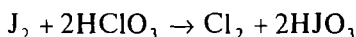


ёки

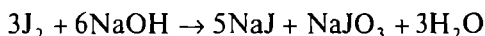


кейинги реакция мувозанатини ўнг томонга силжитиш учун реакция аралашмадан  $\text{HCl}$  ни чиқариб юбориш керак; бунинг учун кумуш оксид қўшиб  $\text{HCl}$  ни  $\text{AgCl}$  ҳолига ўтказилади.

Агар йодга хлорат кислота эритмаси таъсир эттирилса ҳам йод оксидланиб  $\text{HJO}_3$  га ўтади:



Бу тенгламадан кўрамизки, йоднинг мусбат оксидланиш даражасини намоён қилиш қобилияти кучли бўлганлиги учун у  $\text{HClO}_3$  таркибидаги хлорни сиқиб чиқаради. Йодат кислота тузини қуйидагича олиш мумкин:

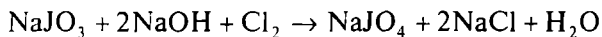


Йодат кислота сувда яхши эрийдиган рангсиз кристаллар ҳолида олиниши мумкин.  $\text{HJO}_3$  ( $\rho = 4,05 \text{ г см}^{-3}$ ,  $t_{\text{суюқл.}} = 110^\circ\text{C}$ ) рангсиз шаффоф кристалл модда.

Йодат кислотанинг тузлари  $\text{MeJO}_3$  худди броматлар ( $\text{MeBrO}_3$ ) ва хлоратлар ( $\text{MeClO}_3$ ) каби нейтрал ва ишқорий эритмаларда оксидловчи хоссаларини намоён қилмайди. Умуман йоднинг реакция 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 ўннга томон кучаяди; лекин оксидлаш таъсири ва кислота кучи чапдан ўннга томон пасаяди.

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



Сўнгра  $\text{NaJO}_4$  га сульфат кислота таъсир эттириб  $\text{H}_5\text{JO}_6$  олинади.  $\text{H}_5\text{JO}_6$  ўз таркибидаги бешта водородни металлга алмаштириши мумкин. Унинг  $\text{Ag}_5\text{JO}_6$  ва  $\text{Pb}_5(\text{JO}_6)_2$  таркибли тузлари олинган.

Ортоперйодат кислота қиздирилганда метаперйодат кислота  $\text{HJO}_4$  ҳосил бўлади.

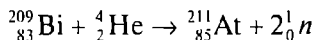
Атом массаси ортиши билан галогенларнинг НЭМ камайиши сабабли перйодат кислота тузлари барқарор моддалардир. Бинобарии,  $\text{HClO}_4$  дан кўра  $\text{HJO}_4$  барқарордир.

Яна шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, галоген атомининг радиуси ортган сари унинг катион бўла олиш қобилияти ортиб боради. Бир валентли йоднинг йод хлорат  $\text{JClO}_3$ , йод перхлорат  $\text{JClO}_4$ , йод цианид  $\text{JCN}$  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 Сегре сунъий усулда, висмут атомларини циклотронда тезлатилган (энергиялари 38 МЭВ га тенг)  $\alpha$  - нурлар билан бомбардимон қилиш орқали ҳосил қилди:



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

Астатда металл 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  $\alpha$ -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 $^{-1}$  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).

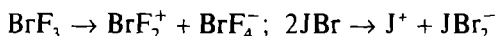
### III. 9. ГАЛОГЕНЛАРНИНГ ЎЗАРО ҲОСИЛ ҚИЛГАН БИРИКМАЛАРИ

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

## Галогенлараро бирикмалар

Хоссалари	AX	AX <sub>3</sub>	AX <sub>5</sub>	AX <sub>7</sub>
t <sub>суяқ</sub> , °C t <sub>қайн</sub> , °C 25 °C да зичлиги, г см <sup>-3</sup> Ҳосил бўлиш энтальпияси, кЖ·моль <sup>-1</sup>	ClF -154 -100,8 — —55,64	ClF <sub>3</sub> -83 +12(суяқлик) 1,801 -163	BrF <sub>5</sub> -61 40 2,460 —	JF <sub>7</sub> 5(202,65 кПа да) 4 (сублимация) 2,75
t <sub>суяқ</sub> , °C t <sub>қайн</sub> , °C 25 °C да зичли- ги, г см <sup>-3</sup> Ҳосил бўлиш энтальпияси, кЖ·моль <sup>-1</sup>	BrF -33 20 — -77	BrF <sub>3</sub> 9 126 2,803 (қизил рангли суяқлик) -271,2	BrF <sub>5</sub> -9 100 3,19 -856,5	
t <sub>суяқ</sub> , °C t <sub>қайн</sub> , °C Ҳосил бўлиш энтальпияси, кЖ·моль <sup>-1</sup>	BrCl -54 5 14,64	JCl <sub>3</sub> 101 парчалапиб кетади -88,70		
	JF -10°C дан юқорида парчала- нади	—	—	—
t <sub>суяқ</sub> , °C t <sub>суяқ</sub> , °C t <sub>суяқ</sub> , °C	JCl +27,2 +13,9 97,4			
t <sub>суяқ</sub> , °C t <sub>қайн</sub> , °C Ҳосил бўлиш энтальпияси, кЖ·моль <sup>-1</sup>	JBr 36 116 10,29			

Бу жадвалда келтирилган баъзи бирикмалар, масалан, бромтрифторид BrF<sub>3</sub> ёки йодбромид JBr<sub>2</sub> электролитик диссоциланиш қобилиятига эга:



Йод бромид KBr билан бирикиб K[JBr<sub>2</sub>] таркибли бирикма ҳосил қилади. III.4-жадвалда келтирилган фторли



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

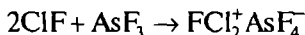


Булардан ташқари, таркибида учта галоген бўлган бирикмалар ҳам учрайди. Масалан,  $\text{JBrCl}_2^-$  таркибли полигалогенид ионда йод, бром ва хлор мавжуд. Икки галогендан иборат  $\text{AX}_n$  таркибли бирикмаларда одатда А—оғирроқ галоген, X—енгилроқ галоген,  $n$  эса  $n \geq 1$  бўлиб, тоқ сондан иборат. Булардан учтасини кўриб чиқайлик.

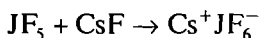
$\text{ClF}_3$  — хлор(III) фторид суюқлик, уни саноатда фтор билан хлорнинг ( $200\text{—}300^\circ\text{C}$  да) бевосита бирикишидан ҳосил қилинади; агар  $\text{ClF}_3$  мўл  $\text{Cl}_2$  билан реакцияга киришса, бунинг натижасида газсимон  $\text{ClF}$  ҳосил бўлади. Уни **хлормонофторид** деб аталади.  $\text{BrF}_3$  бром(III) фторид қизил рангли суюқлик. Бром билан фтор орасидаги бевосита реакциядан ҳосил бўлади.

Бу уч модда ( $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{ClF}$ ) — 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, сўнгра ишлашиш керак.

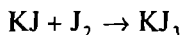
Яна катион ва анион сифатида *интергалогенид* ионлар ҳам учрайди. Галоген фторидлар (масалан  $\text{ClF}$ ) билан  $\text{AsF}_3$  орасида қуйидаги тенгламага мувофиқ реакция боради:



Иккинчи мисол тариқасида:



реакцияни келтирамыз. Кўнғир рангли трийодид ион  $\text{I}_3^-$  бирикмасини ҳосил қилиш учун  $\text{KJ}$  нинг сувдаги эритмасида  $\text{J}_2$  эритилади:

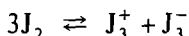


Бинобарин,  $\text{J}_3^-$  ион сувдаги муҳитда барқарор моддадир. Кўпчилик бундай ионлар сувда беқарор бўлади. Улар билан

борадиган реакцияларни ўрганишда сув ўрнида метил спирт ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), ацетонитрил ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) каби эритувчилар ишлатилади. Баъзан кристалл ҳолатдаги  $\text{Cs}^+$  ёки  $\text{R}_4\text{N}^+$  ионлари бўлган тузлардан фойдаланилади.

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

Йод эритмасининг электр токини ўтказишига сабаб:



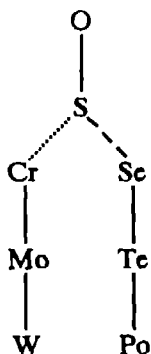
тенгламанинг амалга ошиши деб топилган.

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



VI группадagi элементлар электрон тузилишлари жиҳатидан ўзаро ўхшаш элементларни қуйида келтирилган схема билан тасвирлаш мумкин. Бу схемада кислород ва олтингугурт 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, олтингугурт, селен ва теллур табиатда учрайди, лекин полоний фақат уран қатори элементларининг радиоактив емирилиш маҳсулотлари сифатида тарқалган бўлиб, уни ядро реакциялари ёрдами билан сунъий равишда ҳосил қилиш мумкин.

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

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

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

IV.1-жадвалда VI группача элементларининг хоссалари кўрсатилган.

IV.1-жадвал

VI группача элементларининг баъзи хоссалари

Хоссалар	${}_8O$	${}_{16}S$	${}_{34}Se$	${}_{52}Te$	${}_{84}Po$
Валент электронлар конфигурацияси	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
Атомнинг ковалент радиуси, нм	0,066	0,104	0,114	0,132	—
Атомнинг металлк радиуси, нм	—	—	0,16	0,17	0,17
$\Theta^-$ ионнинг шартли радиуси, нм	0,136	0,182	0,193	0,211	—
$\Theta^+$ 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, °С	-218,75	118,9	220,4	452,0	254,0
Қайнаш температураси, °С	-182,97	444,6	684,8	1087,0	962,0
Нисбий электрманфийликлари	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
$E^\circ$ ( $\Theta^\circ/\Theta^{2-}$ ), 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 камаяди, 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: теллурут 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 теллурут 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 теллурит кислота  $H_2TeO_3$  га ўтган сари бу моддаларнинг кислотали хоссалари заифлашиб боради: ҳатто теллурит кислота амфотерлик ҳоссадини ҳам намоён қилади; унинг қайтариш хоссаи 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 кислотали хоссалари камайиб боради.

Хром, молибден, вольфрам бир қанча изополибирик-малар ҳосил қилади. Масалан, бихромат кислота  $H_2Cr_2O_7$  бунга мисол бўла 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.

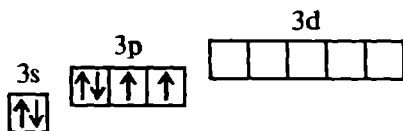
$H_2CrO_4-H_2MoO_4-H_2WO_4$  қаторида кислоталарнинг кучи тезда камайиб кетади.

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.

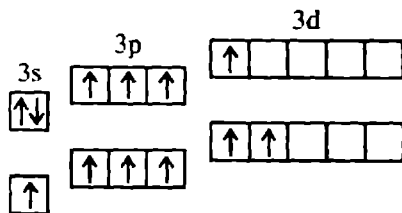
#### IV.2. VI A ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ БАЪЗИ ХОССАЛАРИ

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

Олтингугурт атомларида электронларнинг орбиталларга жойланишини куйидагича тавсифлаш мумкин:

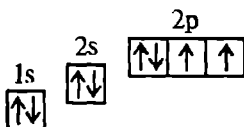


Бу схемадан кўришиб турибдики, олтингугурт атомида иккита тоқ (жуфтлашмаган) электрон мавжуд. Ҳақиқатан ҳам олтингугурт учун оксидланиш даражаси иккига тенг бўладиган бирикмалари (масалан, водород сульфид  $H_2S$ ) маълум. Олтингугурт атомининг учинчи энергетик поғонасида бўш  $d$ -орбиталлар бўлгани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



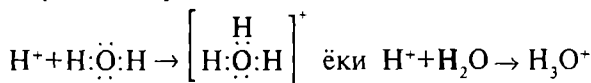
Шу сабабдан олтингугурт(IV) оксид  $\text{SO}_2$  ва олтингугурт(VI) оксид  $\text{SO}_3$  каби бирикмаларда олтингугуртнинг оксидланиш даражаси +4 ва +6 бўлади.

Кислород атомида электронларнинг орбиталларга жойланиши қуйидагича бўлади:



Худди олтингугурт атомидаги каби кислород атомида ҳам иккита тоқ электрон мавжуд. Лекин кислород атомининг иккинчи энергетик поғонасида бўш орбиталар 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  $\text{H}_2\text{O}$  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 тақсимланмаган 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 бирикларига мувофиқ келмайди.

Кислороднинг максимал валентлиги тўртга тенг бўлиши мумкин. У ҳолда кислород атомида  $sp^3$ -гибриданиш содир бўлади.

#### IV.2.1. Кислород

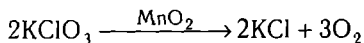
Белгиси O, Z=8; атом массаси 15,9994; атом тузилиши K  $2s^22p^4$ .

**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 (денгиз 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  $\text{KClO}_3$ , калий перманганат  $\text{KMnO}_4$  ва калий нитрат  $\text{KNO}_3$  каби кислородга бой моддаларни қиздириб парчалаш йўли билан олинади. Калий хлорат  $500^\circ\text{C}$  да кислород билан калий хлоридга ажралади.

Агар калий хлоратнинг 10:1 нисбатда марганец(IV) оксид аралаштирилса, калий хлоратнинг термик парчаланishi  $150^\circ\text{C}$  да содир бўлади:



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

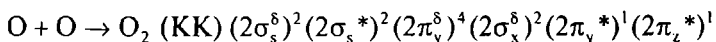
Кўпинча лаборатория мақсадлари учун пўлат баллондаги ( $15 \cdot 10^3$  кПа босими остида) кислороддан фойдаланилади.

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 ( $\text{O}_2$ ) дан тузилган. Кислород ҳаводан 1,1 марта оғир; 1 литр кислород  $0^\circ\text{C}$  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,  $\text{O}_2$  молекуласида иккита тоқ электрон бўлади.



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



Кислороднинг аллотропик шакл кўриниши озондир. Паст температурада кислород молекулалари ўзаро димерланиб  $O_4$  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.

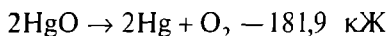
*Ёниш — иссиқлик ва ёруғлик чиқариш билан борадиган шиддатли оксидланиш жараёнидир.* Одатда ёнадиган моддани ёнишдан аввал **алангаланиш температурасига** қадар қиздирилади. Турли моддаларнинг алангаланиш температуралари турлича бўлади: масалан, оқ фосфор ҳавода тахминан  $50\text{ }^\circ\text{C}$  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:



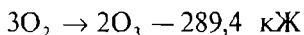
**Кислороднинг аҳамияти.** Атмосфера кислороди тирик организмлар ҳаёти учун, жумладан инсон ҳаёти учун ниҳоятда катта аҳамиятга эга, чунки қон таркибидаги органик моддаларнинг оксидланиши натижасида ҳаётий жараёнлар учун энг зарур бўлган иссиқлик ажралиб чиқади. Катта ёшдаги киши нафас олганда бир кунда 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 $\text{O}_3$

1840 йилда проф. Шенбейн электростатик машина ишлаётган вақтида ёқимсиз ҳид пайдо бўлганини пайқайди. Шу ҳидга сабабчи газ озон ( $\text{O}_3$ ) эканлиги аниқланди («озон» сўзи юнонча «ҳидли» сўзидан олинган).

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



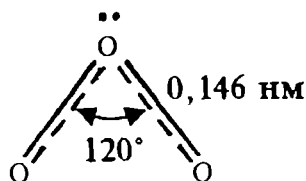
Умуман озон атомар кислород ҳосил бўладиган жараёнларда (пероксидлар парчаланганда, сув радиолизга учраганда ва бошқа ҳолларда) ҳосил бўлади.

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

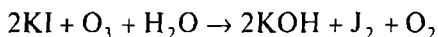
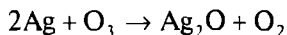
Лабораторияда ва техникада озон олиш учун **озонаторлардан** фойдаланилади.

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

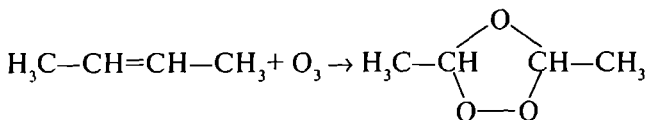
Озон одатдаги температурада ҳаворанг тусли газ, унинг қотиш ва қайнаш температуралари кислородникидан юқори; озон — 112 °С да қайнайди ва —192,5 °С да қотади. Озон сувда яхши эрийди (100 л сувда 0 °С да 45 л га яқин). Озон ҳар қандай агрегат ҳолатда ҳам зарба таъсиридан портлайди. Озон молекуласи беқарор, 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:



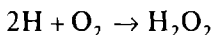
Резинанинг озон таъсирида емирилиши **озонидлар** номи мураккаб моддаларнинг ҳосил бўлишидан келиб чиқади, чунки таркибида қўш боғ бўлган органик моддага озон таъсир этганда озон молекуласи ўша модда молекуласининг қўш боғига келиб бирикади:



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 юқориди 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  ни 1818 йилда Тенар кашф этган.

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

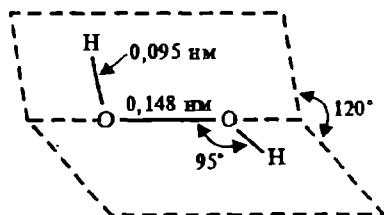
**Водород пероксиднинг хоссалари.** Тоза водород пероксид шаффоф, рангсиз (аммо қалин қавати ҳаворангли) суюқликдир. Унинг физик константалари қуйидаги жадвалда келтирилган:

Формуласи	Солиш-тирма массаси, г · см <sup>-3</sup>	Қотиш температураси, °С	Қайнаш температураси			
			3,7 кПа да	4,8 кПа да	6,1 кПа да	101,325 кПа да
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,471	0,46	69,7	74,7	80,2	155,5 (экстраполяция)

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

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

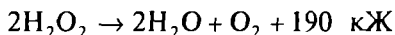
Водород пероксидда O—O атомлар орасидаги масофа 0,148 нм га O—H атомлар орасидаги масофа эса 0,095 нм га тенг.



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

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

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



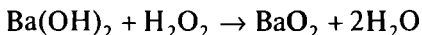
Водород пероксиднинг сувдаги эритмалари анча барқарор бўлади. Одатда водород пероксиднинг 3% ли ва 30% ли эритмаларини сотиб олиш мумкин. Унинг 30% ли эритмаси **пергидрол** деб аталади. Паст босимда  $\text{H}_2\text{O}_2$  нинг 90% га қадар концентрланган эритмалари олинади. Бу эритма совитилганда водород пероксиднинг кристаллари ҳосил бўлади. Баъзи моддалар, масалан ортофосфат кислота, унинг тузлари, глицерин водород пероксид эритмаларини емирилишдан сақлайди. Улар водород пероксиднинг парчланиш реакциясида ингибитор вазифасини ўтайди. Лекин  $\text{MnO}_2$  аксинча  $\text{H}_2\text{O}_2$  нинг парчланишини тезлаштиради.

Водород пероксид эритмаларда диссоциланади:

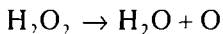


У кучсиз кислотадир. Унинг диссоциланиш константаси  $1,6 \cdot 10^{-12}$  га тенг.

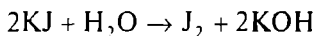
Модомики, водород пероксид кислота экан, металл пероксидлар, масалан,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$  водород пероксид кислотанинг тузлари ҳисобланади. Дарҳақиқат,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  га  $\text{H}_2\text{O}_2$  таъсир эттирилганда барий пероксид  $\text{BaO}_2$  ҳосил бўлади:



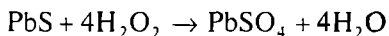
Водород пероксид оксидловчилик ва қайтарувчилик хоссаларини намоён қилади. Унинг оксидлаш хоссаи қуйидаги реакцияга асосланган:



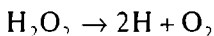
Ҳосил бўлган атомар кислород ўзига 2 электрон бириктириб олиб, моддаларни оксидлайди. Масалан, KI водород пероксид таъсиридан  $\text{I}_2$  га қадар оксидланади:



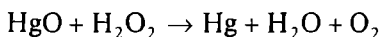
Водород пероксид (ҳатто унинг 65% ли эритмаси) таъсир эттирилган қоғоз, қипиқ ва бошқа ёнувчи материаллар ўз-ўзидан алангаланиб кетади. Қора тусли қўрғошин сульфид водород пероксид эритмаси таъсиридан оқ рангли қўрғошин сульфатга айланади:



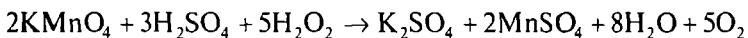
Водород пероксиднинг қайтарувчи сифатидаги хоссаларини изоҳлашда унинг ҳар қайси молекуласи иккита водород атомига ва битта кислород молекуласига ажралади деб тасаввур қиламиз:



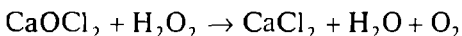
Бу реакцияда ҳосил бўлган иккита атомар водород ўзидан 2 та электрон бериб бошқа моддаларни қайтаради. Масалан, симоб(II) оксид водород пероксид билан қуйидагича реакцияга киришади:



Шунингдек, калий перманганат ҳам водород пероксид таъсирида қайтарилади:



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



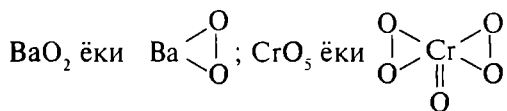
Кимё лабораторияларида бу реакция Кипп аппаратида ўтказилади ва бундан кислород олиш учун фойдаланилади.

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

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

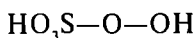
Реактив двигателларда ва сув ости кемаларда бензин, спирт каби ёнилғиларни ёндириш учун водород пероксиднинг 85—100% ли эритмалари оксидловчи сифатида қўлланилади. Водород пероксид торпедаларда ҳам ҳаракатга келтирувчи модда сифатида ишлатилади.

**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:

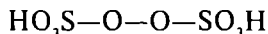


Пероксо-боғлар фақат металлларда эмас, балки металлмас бирикмаларида ҳам учрайди, масалан,  $Cl_2O_8$  нинг тузилиши  $O_3Cl-O-O-ClO_3$  дан иборат.

Водород пероксиднинг водород атомлари кислоталарнинг водородли қолдиқларига алмашинганида **п е р о к с о к и с л о т а л а р** 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.

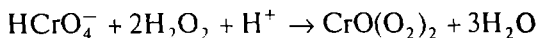


Агар  $H_2O_2$  даги иккала водород атоми  $HSO_3^-$  га алмашинса, у ҳолда пероксосульфат кислота  $H_2S_2O_8$  формуласини тушунишга имкон пайдо бўлади:



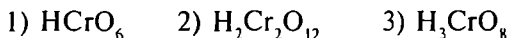
Пероксокислоталар ва уларнинг тузлари кимё лабораторияларида кучли оксидловчилар сифатида ишлатилади.

Хром пероксид  $\text{CrO}_5$  зангори тусли модда. Беқарор. Эфир ёрдамида экстракция қилинади. У қуйидаги реакция асосида олинади:

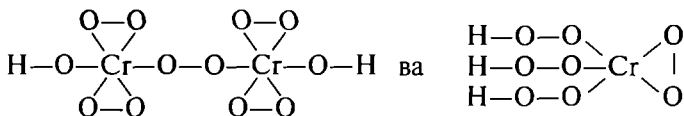


Унга мувофиқ келадиган хром пероксокислоталарнинг сони 3 та.

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 Бриташили 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. Олтингурут қадимдан маълум элемент.

**Табиатда учраши.** Олтингурут табиатда эркин (туғма олтингурут) 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  $\text{FeS}_2$  (уни пирит ва олтингурут колчедани деб ҳам юритилади), рух ялтироғи  $\text{ZnS}$ , қўрғошин ялтироғи  $\text{PbS}$ , мис колчедани  $\text{CuFeS}_2$ , мис ялтироғи  $\text{Cu}_2\text{S}$  киради. Ер юзининг кўп жойида (Италия, Португалия, МДХ, Норвегия ва бошқа жойларда) учрайдиган пирит  $\text{FeS}_2$  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  $\text{CaSO}_4$ , аччиқ туз  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , кизерит  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , оғир шпат  $\text{BaSO}_4$ , целестин  $\text{SrSO}_4$  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.

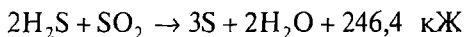
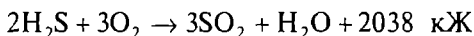
Олтингургуртни янада яхшироқ тозалаш учун уни махсус печь ва реторталарда қиздирилади ва унинг буғлари печь ёнидаги катта хоналарга ўтказилади, бу ерда совитилганда у  $110^\circ\text{C}$  дан паст температурада сариқ рангли майин кукун — олтингургурт гули кўринишида деворларга ўтириб қолади.

Таёқчасимон олтингургурт олиш учун тоза суюқ олтингургурт махсус қолипларда совитилади.

Россияда олтингургуртни тозалашда ўта иситилган ( $120^\circ\text{C}$  ли) сув буғи иссиқлигидан фойдаланилади. Тозалаш иши махсус автоклавларда амалга оширилади.

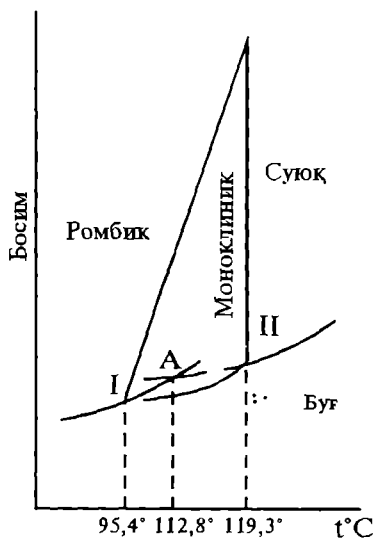
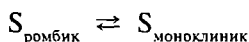
АҚШ да олтингургурт Г Фраш усулига мувофиқ, чуқурликка ўта иситилган ( $160\text{—}170^\circ\text{C}$  ли) сув буғи юбориб олтингургуртни ер остида суюқлантирилади-да, сиқилган ҳаво кучи билан суюқ олтингургурт ер сиртига ҳайдаб чиқарилади.

Баъзан таркибида олтингургурт бўлган газлардан ҳам олтингургурт олинади. Масалан,  $\text{H}_2\text{S}$  дан олтингургурт олиш учун техникада қуйидаги реакциялардан фойдаланилади:



**Физик хоссалари.** Олтингургуртнинг кристалл ҳолатдаги аллотропик модификацияларидан энг муҳими иккита: ромбик ёки октаэдрик олтингургурт ( $\alpha$ -олтингургурт) ва моноклиник ёки призматик олтингургурт ( $\beta$ -олтингургурт).

Табиатда учрайдиган ромбик олтингургуртнинг солиштирма массаси 2,07 t<sub>суёқ</sub> 112,8 °С. Ромбик олтингургурт 95,5 °С дан паст температурадагина барқарор бўлади, 95,5 °С дан юқорида моноклиник олтингургурт барқарордир. Моноклиник олтингургурт призма шаклидаги тиниқ кристаллардан иборат бўлиб, унинг солиштирма массаси 1,96 г · см<sup>-3</sup>, t<sub>суёқланиш</sub> -119,3 °С. Ромбик олтингургуртни, масалан, 100 °С да узоқ вақт тутиб турилса, у моноклиник олтингургуртга айланади. 95,5 °С 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 эттирилса, Ле Шателье принципига мувофиқ модификацияларнинг бир-бирига айланиш температураси кўтарилади. Босим 101,325 кПа дан оширилганда модификацияларнинг бир-бирига айланиш температураси 0,05 °С га кўтарилади.

Олтингургурт ҳолатларини турли босим ва турли

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

$\alpha$ -S нинг  $\beta$ -S га ва аксинча  $\beta$ -S нинг  $\alpha$ -S га айланиш жараёнлари энантроп ўзгаришлар учун мисол бўла олади (бу ўзгаришларда элементнинг бир модификациядан иккинчи модификацияга ўтиш температураси иккала модификациянинг суюқланиш температурасидан паст бўлади).

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

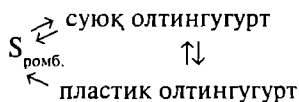
Ундан ташқари олтингургурт атомларидан иборат узун очиқ занжирлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин.

Олтингургурт тез қиздирилса, у 112,8 °C да суюқланади ва унинг ҳажми тахминан 15 фоиз катталашади. Олтингургурт ўзининг суюқланиш температурасида сариқ рангли ҳаракатчан суюқлик ( $S_7$ ) дир. Агар суюқ олтингургуртнинг қизидирилиши давом этаверса, 160 °C га етганда у кўнғир тусга ўтиб, қовушқоқ бўлиб қолади ( $S_m$ ), чунки 160 °C га борганда саккиз бурчакли ёпиқ занжирлар узилиб, уларнинг ўрнини очиқ занжирлар эгаллай бошлайди. Очиқ занжирларнинг чеккаларидаги атомлар ёруғлик нурини яхши ютади; шу сабабли сариқ ранг кўнғир рангга ўтади; узун очиқ занжирлар бир-бири билан чаплашиб кетади, шунинг учун суюқ олтингургуртнинг қовушқоқлиги ортади.

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

Олтингургурт 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 температуралардагина  $S_2$  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 сувқ 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:

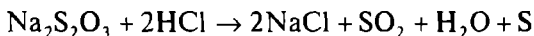


Бу ҳодиса модданинг монотроп ўзгаришларига мисол бўла олади. Монотроп ўзгаришларда аллотропик модификациялардан бири беқарор бўлиб, барқарор модификацияга ўтишга интилади.

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 3*s*- ва 3*p*-орбиталлардан ташқари 3*d*- 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.

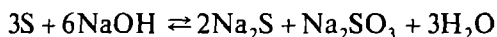
Лекин олтингургуртнинг реакцион қобиляти одатдаги температурада у қадар юқори эмас; унинг ҳавода алангаланиш температураси 250 °С га яқин. Хона шароитида у ишқорий металллар, мис, кумуш ва симоб билан реакцияга киришади. Олтингургурт хлор билан реакцияга киришиши учун уни суюқланиш температурасига қадар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

Агар, олтингургуртнинг CS<sub>2</sub> 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 Cu<sub>2</sub>S 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 чўғга айланади. Умуман, олтингургуртнинг металллар билан бирикиши экзотермик реакциялар жумласига киради.

Олтингургурт ишқор билар қиздирилганда қуйидаги реакция рўй беради:



Ҳосил бўлган суюқлик қишлоқ хўжалик зараркунандларига қарши курашишда ишлатилади.

**Ишлатилиши.** Олтингургурт ва унинг табиий бирикмалари сульфат кислота ва бошқа моддалар (масалан, CS<sub>2</sub>) ишлаб чиқаришда хомашё ҳисобланади.

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

Олтингургурт жуда кўп миқдорда табиий каучукни вулқонлашда қўлланилади. Вулқонлаш жараёнининг моҳияти

шундаки, каучук ҳавосиз жойда олтингургурт ва бошқа моддалар иштирокида қиздирилади; шу вақтда каучук молекулалари —С—S—С— турдаги боғланишлар («кўприклар») 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 э б о н и т) ҳосил бўлади.

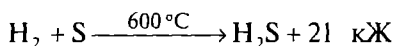
Олтингургурт «қора порох» тайёрлашда, мушакбозлик учун зарур маҳсулотлар тайёрлашда, тиббиётда, қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашда ҳам ишлатилади.

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

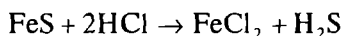
### IV.3.1. Водород сульфид

Табиатда водород сульфид баъзи шифобахш минерал сув манбаларида (Мацеста, Пятигорск, Жаркўрғон) 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:



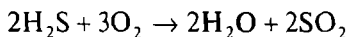
Лабораторияда  $\text{H}_2\text{S}$  олиш учун металл сульфидларига  $\text{HCl}$  ёки  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нинг суюлтирилган эритмалари таъсир эттирилади:



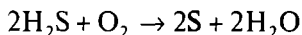
Водород сульфид одатда Кипп аппаратида олинади.

Водород сульфид  $\text{H}_2\text{S}$  — рангсиз, жуда заҳарли газ. Унинг ҳиди худди палағда тухум ҳидига ўхшайди. Унинг музлаш температураси  $-83,6^\circ\text{C}$ ,  $-60,75^\circ\text{C}$  да суюқланади. Суюқ ҳолатдаги  $\text{H}_2\text{S}$  амалда электр токини ўтказмайди.

Қаттиқ қиздирилган  $\text{H}_2\text{S}$  водород ва олтингургуртга аж-  
ралади.  $\text{H}_2\text{S}$  ҳавода ёнади:



Агар ҳавода ёниб турган  $\text{H}_2\text{S}$  алангаси совуқ сиртга  
йўналтирилса, ёниш натижасида ҳосил бўлаётган олтин-  
гургурт идиш деворига ўтиради:

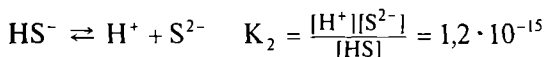
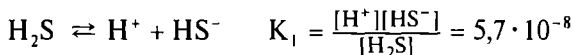


Водород сульфид кучли қайтарувчи.

Водород сульфид молекуласининг тузилиши худди сув  
молекуласи тузилишига ўхшайди.  $\text{H}-\text{S}-\text{H}$  бурчаги  $90^\circ 20'$   
га тенг (суда 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 (суяқ ҳолатда) диполь моменти  $0,31$  Кл м; ди-  
электрик константаси  $5,2$  дир.

$\text{H}_2\text{S}$  сувда эритилганда кучсиз сульфид кислота ҳосил  
бўлади ( $1$  л сувда  $0^\circ\text{C}$  да  $4,6$  л  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $20^\circ\text{C}$  да эса  $2,6$  л  $\text{H}_2\text{S}$   
эрийди).

Сульфид кислота икки негизли кислотадир:

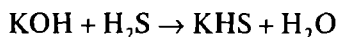


Умумий диссоциланиш константаси  $K = K_1 \cdot K_2 =$   
 $= 6,8 \cdot 10^{-23}$

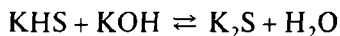
Водород сульфид учун  $K_2$  кичик қийматга эга бўлгани  
сабабли ионлардан иборат бўлган сульфидларнинг сувда-  
ги эритмаларида асосан  $\text{HS}^-$  ионлар мавжуддир.

Водород сульфид асос ва туз эритмаларига юборилган-  
да **металл сульфидлар ҳосил** бўлади. Сувда эримайдиган  
сульфидлар тегишли тузларнинг эритмаларидан  $\text{H}_2\text{S}$  ўтка-  
зиш йўли билан чўкма ҳолида ҳосил қилинади.

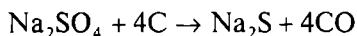
Калий гидроксид эритмаси водород сульфид билан  
тўйинтирилганда аввал калий гидросульфид ҳосил бўлади:



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

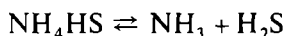


Натрий сульфид табиатда учрайдиган натрий сульфатни кўмир ёрдамида қайтариш йўли билан олинади:



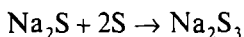
Техникада натрий сульфид ана шу усулда тайёрланади.  $\text{Na}_2\text{S}$  ҳам,  $\text{K}_2\text{S}$  ҳам сувдаги эритмаларда кучли ишқорий реакция намоён қилади.

Аммоний гидроксид эритмасига  $\text{H}_2\text{S}$  юбориш орқали аммоний гидросульфид  $\text{NH}_4\text{HS}$  ҳосил қилинади. Бу модда ҳатто  $0^\circ\text{C}$  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  $\text{NH}_4\text{HS}$  ва  $\text{NH}_3$  ларнинг эквимолекуляр аралашмаларидан иборат.

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



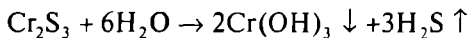
Оғир металлларнинг сульфидлари, масалан,  $\text{HgS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{NiS}$  ва ҳоказолар ўзларига хос рангга эга бўлиб, сувда ёмон эрийди. Ана шу сабабли катионларни бир-биридан ажратишда бундай сульфидлар ҳосил бўлишидан фойдаланилади, чунки уларнинг баъзилари суюлтирилган  $\text{HCl}$  эритмасида эрийди, баъзилари сувда ҳам, суюлтирилган  $\text{HCl}$  эритмасида ҳам эримайди.

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

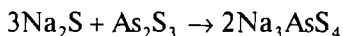
Шунинг учун катионлар аралашмасига, аввал, кислотали муҳитда  $\text{H}_2\text{S}$ , сўнгра кучсиз ишқорий муҳитда  $\text{H}_2\text{S}$  юбориш йўли билан катионларни бир-биридан ажратиш қулай.



Баъзи металлларнинг сульфидлари тўлиқ гидролизга учрайди. Масалан, хром сульфид  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  сувда қуйидагича гидролизланади:

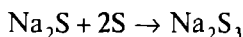
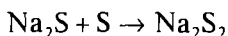


Асосли сульфидлар кислотали ва амфотер гидроксидлари хусусиятга эга бўлган металллар сульфидлари билан ўзаро таъсирлашиб тиотузлар ҳосил қилади:

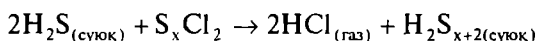


### IV.3.2. Сульфанлар

Таркибида  $\text{Me}_2\text{S}_2$  (бу ерда, Me — ишқорий металл) дан то  $\text{Me}_2\text{S}_5$  гача, шунингдек,  $\text{H}_2\text{S}_2$  дан то  $\text{H}_2\text{S}_5$  гача бўлган бирикмалар сульфанлар (ёки **полисульфанлар**) деб аталади. Улар таркибида —S—S— дан то —S—S—S—S—S— гача занжирлар бўлади. Уларни қуйидаги реакциялар тенгламалари асосида ҳосил қилиш мумкин:



$\text{H}_2\text{S}_2$  ни водород пероксид каби тузилган деб қараш мумкин: H—S—S—H га H—O—O—H ўхшайди. Юқори сульфидларни қуйидаги реакцияга ўхшаш йўллар билан ҳосил қилиш мумкин:

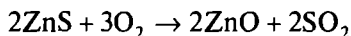


### IV.3.3. Олтингургуртнинг кислородли бирикмалари

Олтингургуртнинг учта кислородли бирикмаси олинган. Булар  $\text{S}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  ва  $\text{SO}_3$ . Сульфит ангидрид  $\text{SO}_2$  ҳавода олтингургурт ёндирилганда ҳосил бўлади.

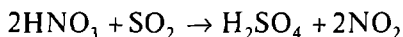


Техникада  $\text{SO}_2$  металл сульфидларни куйдириш натижасида ҳосил қилинади:

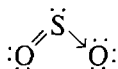


Лабораторияда  $\text{SO}_2$  олиш учун мисга концентранган  $\text{H}_2\text{SO}_4$  таъсир эттирилади.

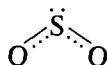
Сульфид ангидрид  $\text{SO}_2$  рангсиз, ўткир ҳидли заҳарли газ. 1 л сувда  $0^\circ\text{C}$  да 80 л  $\text{SO}_2$  эрийди. Унинг критик температураси жуда юқори ( $157^\circ\text{C}$ ) бўлгани учун уни босим остида суюқликка айлантириш мумкин. Суюқ  $\text{SO}_2$  100 кПа босимда  $-10^\circ\text{C}$  да қайнайди ва  $-72,5^\circ\text{C}$  да қотади, у кучли қайтарувчидир, у ҳатто нитрат кислотани ҳам қайтаради:



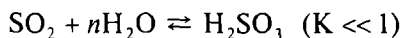
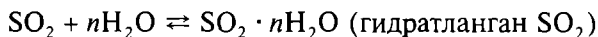
Суюқ  $\text{SO}_2$  буғланганда иссиқлик ютилади (муҳит  $-50^\circ\text{C}$  гача совийди). Шунинг учун суюқ  $\text{SO}_2$  совитгич мосламаларда қўлланилади. Суюқ  $\text{SO}_2$  нинг диэлектрик константаси  $\epsilon = 20$  га тенг. У баъзи моддалар учун эритувчи сифатида ишлатилади. Бу ҳолни қуйидаги 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  $\text{H}_2\text{SO}_3$  деб юритилади, лекин бу кислота эритмада деярлик жуда оз миқдорда бўлади, уни  $\text{SO}_2$  нинг гидрати  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  деб қараш тўғри бўлади. Сувли эритмасида қуйидаги мувозанат ҳолатлар мавжуд:

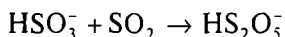
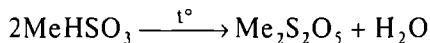


Бу кислотанинг диссоциланиш константасини қуйидагича ифодалаш мумкин:

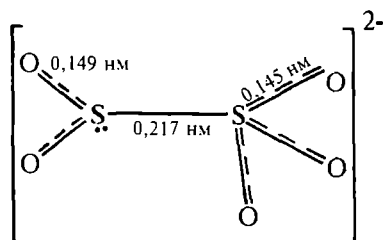
$$K_1 = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_2 \text{ нинг умумий миқдори}] - [\text{HSO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

Кислотанинг ўзи эркин ҳолда ажратиб олинмаган бўлса ҳам унга хос икки қатор тузлари — бисульфитлар  $\text{HSO}_3^-$  ва сульфитлари  $\text{SO}_3^{2-}$  мавжуд.

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



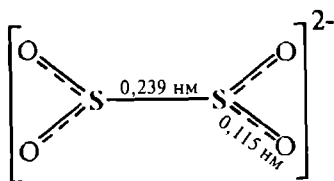
Дисульфит (пиросульфит ёки «метабисульфит») аниони носимметрик тузилишга эга:



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

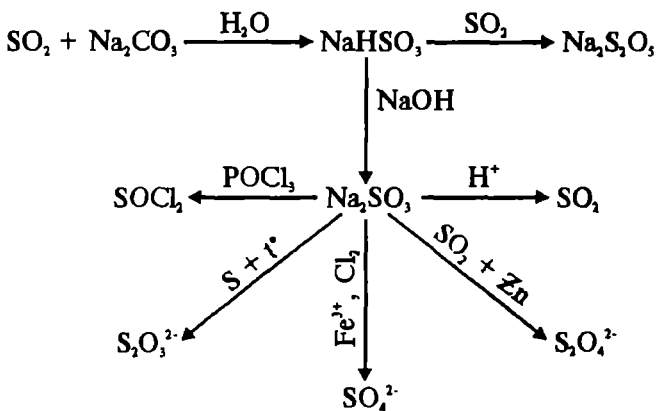


Ионнинг тузилиши:

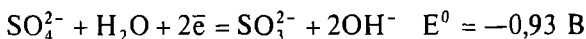
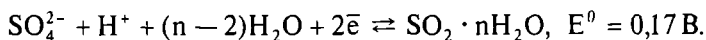


Бу ион жуда кучли қайтарувчи.

Сульфитларга хос жараёнларни қуйидаги схема тарзида ифодалаш мумкин:

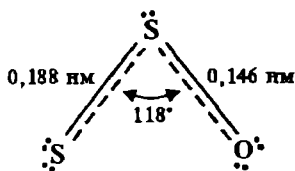


$\text{SO}_2$  эритмалари ва сульфитлар қайтарувчилар сифатида ишлатилади, чунки:



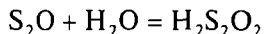
Сульфит ангидрид оқартирувчи ва дезинфекцияловчи восита сифатида, консерва саноатида, асосан, сульфат кислота ишлаб чиқаришда ишлатилади.  $\text{SO}_2$  ўсимликлар ўсишига зарар кўрсатади, чунки у ўсимликдаги хлорофилл моддасини парчалайди.

**Олтингургурт(І) оксид**  $\text{S}_2\text{O}$  нинг фазовий тузилиши қуйидагичадир:

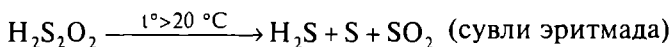


Унинг учун  $\mu = 0,49$  Кл.м.,  $\Delta H_f^0 = -96$  кЖ · моль<sup>-1</sup>, — 196 °С да зарғалдоқ рангли кристалл моддага айланади. Координацион бирикмаларда, масалан  $\{\text{JrS}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{P} - \text{CH}_2)_2]_2\}\text{JO}_3$  да бидентант лиганд  $(-\text{S} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-)$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

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

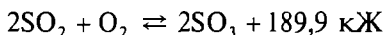


$H_2S_2O_2$  — тиосульфит кислота. Уни бир кислород атоми олтингугурт атомига алмашинган сульфит кислота деб қараш мумкин, лекин бу кислотанинг ўзи ҳам, тузлари ҳам эркин ҳолатда ажратиб олинган эмас. У ниҳоятда кучсиз кислота бўлиб, осонгина парчаланadi:



#### 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:

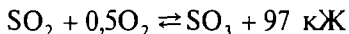


Сульфит ангидриднинг кислород билан бирикиш реакцияси тезлиги  $400^{\circ}C$  да ҳам жуда кичик қийматга эга. Бу реакцияни тезлаштириш учун катализатор (платиналанган асбест, ванадий(V) оксид  $V_2O_5$ ) қўлланилади. Бу реакциянинг мувозанат константаси:

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

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:

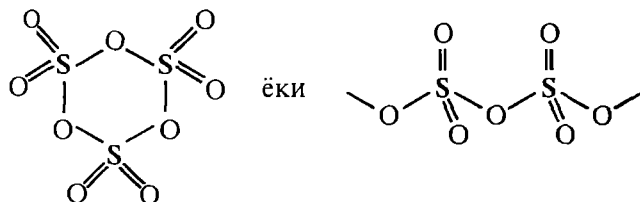
$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \sqrt{P_{O_2}}} \text{ ёки } \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2}} = K_p \cdot P_{O_2}$$

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

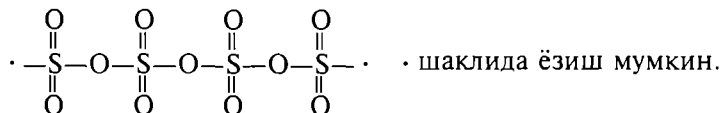
Уқоридаги ифодадан  $\text{SO}_3$  парциал босимининг  $\text{SO}_2$  парциал босимига нисбати, яъни реакция унумини ифодаловчи қиймат, кислород парциал босими квадрат илди-зига пропорционал эканлигини кўрамиз.

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

Сульфат ангидрид буғ ҳолатидагина  $\text{SO}_3$  таркибга эга. Суюқ ва қаттиқ ҳолатда эса полимерланган ҳолатда бўлади.  $\text{SO}_3$  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 три-мерлардан иборат:



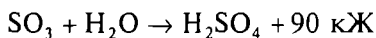
Қаттиқ ҳолатдаги сульфат ангидриднинг умумий формуласи  $(\text{SO}_3)_n$ . Музсимон сульфат ангидрид узоқ вақт турганда аста-секин **асбестсимон** шаклга ўтади. Асбестсимон сульфат ангидрид ипак каби ялтироқ толалардан иборат ( $\beta\text{-SO}_3$ ) дир. Унинг формуласини



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  $\Delta H_f^0 = -396\text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Буг ҳолатдаги  $\text{SO}_3$  молекуласининг тузилишини қуйидагича изоҳлаш мумкин:  $\text{SO}_3$  молекуласи ҳосил бўлишида олтингугурт атоми ўзининг  $3s$ - ва  $3p$ -поғоначалари иштирокида гибридланган орбиталларидан икки электронни иккита кислород атомига бериб,  $\text{S}^{+2}$  ионига айланади; иккала кислород атоми бир валентли  $\text{O}^-$  ионига айланади. Уларнинг ҳар бири биттадан жуфтлашмаган электронга эга. Бу электронлар олтингугуртнинг иккита жуфтланмаган электрони билан жуфтлашади.  $\text{S}^{+2}$  нинг қолган иккита жуфтлашмаган электрони билан учинчи кислород атомининг иккита жуфтлашмаган электрони жуфтлашади.

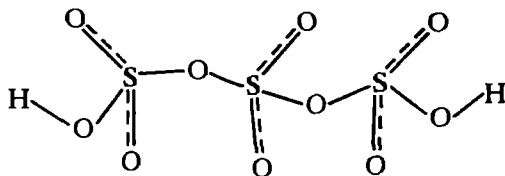
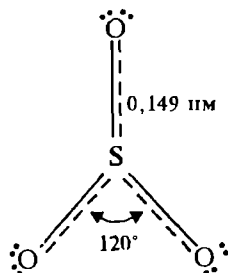
Демак,  $\text{SO}_3$  молекуласида олтингугурт атоми учта кислород атоми билан тўртта ковалент ва 2 та ион боғ орқали бириккан бўлади. Сульфат ангидрид сув билан шиддатли реакцияга киришади:



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  $\text{SO}_3$  сувда эриганда туман ҳосил бўлиб, унинг бундан кейинги эришига йўл қўймайди. Шунинг учун  $\text{SO}_3$  ни 98 фоизли сульфат кислотада эритилади. Натижада, ўз таркибида  $\text{SO}_3$  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.

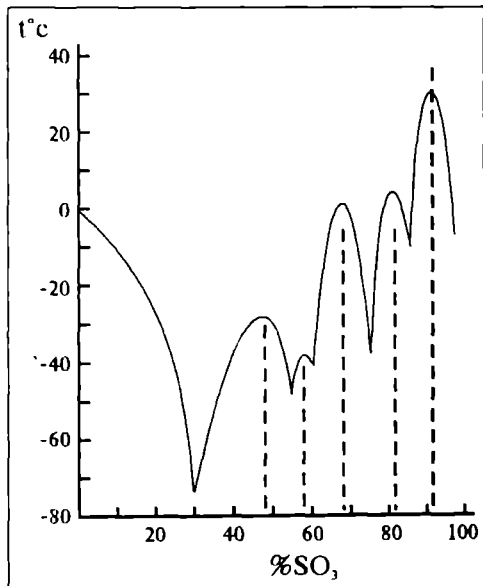
Ҳавода  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  нинг туташига сабаб шуки, у ўздан сульфат ангидрид чиқариб туради. Тоза  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 35^\circ\text{C}$  да қотди. Олеум таркибида қисман  $\text{SO}_3$ , полисульфат кислоталар  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  ва  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$  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. Концентрланган сульфат кислотанинг солиштирма массаси  $d=1,84$  г  $см^{-3}$ . У сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади.



Сульфат кислотанинг электр ўтказувчанлиги унинг таркибидаги  $\text{H}_2\text{O}$  ва  $\text{SO}_3$  миқдорларига боғлиқ. Таркибида 20—30 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  бўлган эритма энг юқори электр ўтказувчанликка эга. Шу сабабли аккумуляторларда шундай концентрацияли сульфат кислота эритмаси ишлатилади, чунки шундай концентрацияли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  эритмасидан фойдаланилганда аккумулятор энг кичик ички қаршиликка эга бўлади.

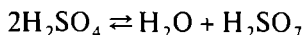
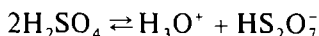
Сульфат кислота кучли кислоталардан ҳисобланади. У икки негизли. Лекин унинг биринчи босқичдаги диссоциланиши қарийб 100% га яқин; иккинчи босқичда эса:

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

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



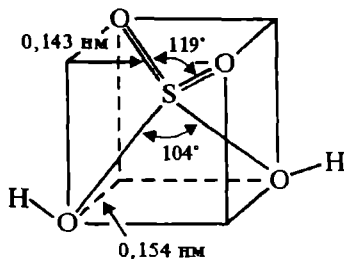
гидратланиш ва дегидратланиш:

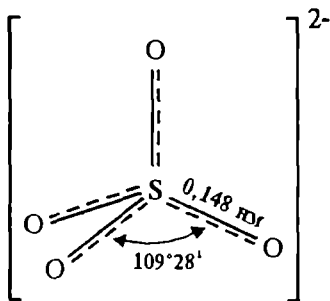


Сульфат кислота молекуласида олтингургут атоми  $sp^3$ -гибридланган ҳолатда бўлади. Молекуладаги  $\text{SO}_4^{2-}$  группа қисман сиқилган тетраэдр шаклига эга.

Сульфат кислота тузларидаги  $\text{SO}_4^{2-}$  аниони эса мунтазам тетраэдрик шаклга эга.

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





Таркибида 93% дан ортиқ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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* қурутувчи сифатида, конденсация реакцияларида эса намни тортиб олувчи модда сифатида ишлатилади.

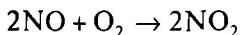
**Сульфат кислота оксидловчи хоссаларни намоён қилади.**

Суюлтирилган сульфат кислота эритмасида оксидловчи заррача вазифасини  $\text{H}^+$  ионлари бажаради. Масалан, суюлтирилган сульфат кислота рух билан реакцияга киришганда водород ажралиб чиқади.

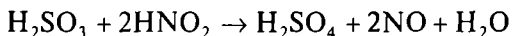
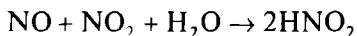
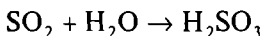
Концентрланган сульфат кислота қиздирилганда металларга таъсир қилади. Бў ҳолда оксидловчи заррача вазифасини  $\text{S}^{-6}$  атоми бажаради. Кўпинча сульфат кислота  $\text{SO}_2$  га қадар қайтарилади.

Сульфат кислота саноатда нитроза ва контакт усуллари билан олинади. Иккала усулда ҳам дастлаб пирит ёки олтингургут ёндирилиб  $\text{SO}_2$  ҳосил қилинади.

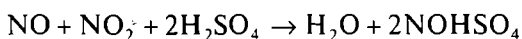
XX асрнинг 20-йилларига қадар сульфат кислотани олиш жараёни нитроза усули билан қўрғошин камераларида амалга оширилар эди. Эндиликда бу усул билан кислота олиш махсус минораларда олиб борилади. Шу сабабли бу усул **минора усули** номи билан юритилади. Бу усулда камераларда ва барча минораларда газ фазада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



Камераларда Гловер минорасида суюқ ва газ фаза чегарасида:

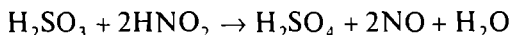
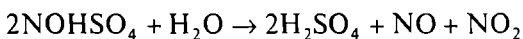


реакциялар боради. Гей-Люссак минорасида ва камераларда суюқ ва газ фаза чегарасида:



реакцияси содир бўлиб, оралиқ маҳсулот — **нитрозил сульфат кислота** ( $\text{NOHSO}_4$ ) ҳосил бўлади.

Гловер минорасида ва камераларда суюқ фазада:

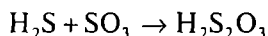


реакциялар содир бўлиб, натижада 80% ли сульфат кислота ҳосил бўлади.

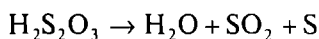
**Контакт усулида** эса сульфит ангидрид  $450^\circ\text{C}$  да катализатор ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) иштирокида оксидланиб сульфат ангидрид ҳосил бўлади, сўнгра  $\text{SO}_3$  98% ли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  га ютилади. Натижада «олеум» олинади.

#### IV.3.6. Тиосульфат кислота

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

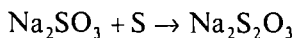


Одатдаги температурада  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  беқарор модда у парчаланadi:



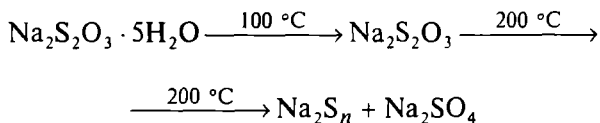
Лекин унинг тузлари — тиосульфатлар барқарор моддалардир. Натрий тиосульфат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  одатда **гипосульфит** номи билан юритилиб, фотографияда, фиксаж сифатида ишлатилади.

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

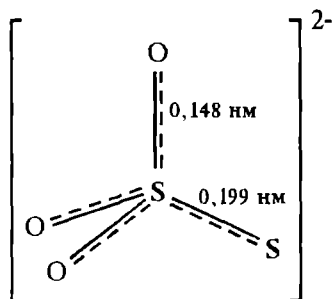


Тиосульфат ион —  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  таркибидаги иккита S атомларидан бирининг оксидланиш даражаси +6 бўлиб, иккинчисиники  $-2$  дир. Натрий тиосульфат сувли эритма-

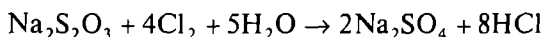
сидан  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ҳолида кристалланади. Уни қиздирилганда (суюқланиш температураси  $48^\circ\text{C}$ ) сувсизланади ва парчланади:



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



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

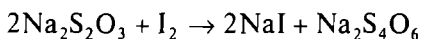


Шунинг учун натрий тиосульфат «антихлор» номи билан ҳам юритилади. Фотографияда  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  нинг қўлланиши қуйидаги реакцияга асосланган:



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  $\text{NaI}$  билан бирга натрий тетраионат  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  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. **Полиотионат кислоталарнинг** умумий формуласи  $H_2S_xO_6$  шаклида ифодаланади ( $x=3; 4; 5; 6; 7; 20$  гача).

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

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

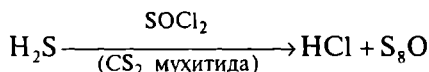
IV.2-жадвал

**Олтингугуртнинг баъзи кислородли бирикмаларининг хоссалари**

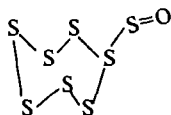
Формуласи	Олтингугуртнинг оксидланиш даражаси	Агрегат ҳолати	Ранги	Қотиш температураси, °C	Қайнаш температураси, °C
$S_2O$	+1	газсимон	қовоқ рангли	—	—
(SO)	+2	"—"	"—"	—	—
$S_2O_3$	+3	қаттиқ	зангори	—	—
$SO_2$	+4	газсимон	рангсиз	-72,5	-10,0
$SO_3$	+6	қаттиқ	рангсиз	16,8	44,8
$S_xO$	0, +2	игнасимон кристаллар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

**IV.3.7. Олтингугуртнинг бошқа кислородли бирикмалари**

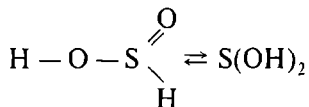
Полисульфид кислотага  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  да  $SOCl_2$  билан ишлов берилганда сарик рангли игнасимон кристаллар —  $S_8O$  ҳосил қилинган:



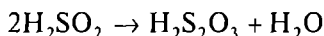
Бу модда тожсимон тузилишга эга:



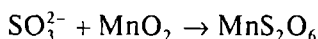
**Дитионатларга**  $\text{NaHCO}_3$  таъсирида  $\text{NaHSO}_2$  — **сульфоксилат** кислотанинг нордон тузи ҳосил бўлади. Бу кислота-нинг фазовий тузилиши:



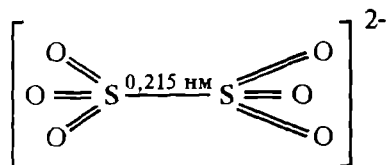
ҳолида акс эттирилиши мумкин. Бу модда дегидратланиши натижасида тиосульфат кислотага айланади:



Сульфит кислота тузларига  $\text{MnO}_2$  таъсирида **дитионат** кислота тузларини олиш мумкин:



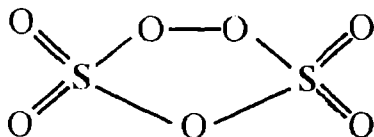
Кислота аниони кесилган тетраэдр тузилишига эга:



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

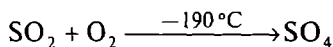
Бу кислота жуда кучли кислоталар қаторига киради, лекин фақат эритмалардагина мавжуд, оксидловчилар таъсирга барқарор.

Сульфат ангидрид  $\text{SO}_3$  га озон таъсир эттириб  $\text{S}_2\text{O}_7$  бирикмаси олинган ( $0^\circ\text{C}$  да суюлади ва  $+40^\circ\text{C}$  да сублиматланади), унинг кимёвий тузилишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

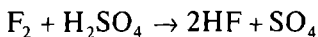


Бу оксид мойсимон суюқлик бўлиб, аста-секин кислотарод ажратиб парчланади.

Олтингугуртнинг кислородга бой бўлган бирикмаларидан  $\text{SO}_4$  ни сульфит ангидридга вакуум остида кислотроод иштирокида кучсиз электр разряди таъсирида олиш мумкин:

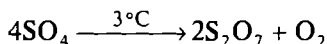
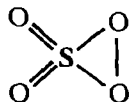


ёки фторнинг концентранган сульфат кислотага таъсири натижасида ҳам олиш мумкин:



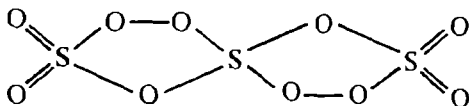
Унинг кимёвий тузилиши қуйидагича:

Бу пероксиднинг суюлиш температураси  $3^\circ\text{C}$  (парчаланиш билан содир бўлади):



$\text{SO}_4$  кучли оксидловчи, унинг таъсирида  $\text{Cu(II)}$   $\text{Cu}_2\text{O}_3$  гача,  $\text{Mn}^{2+}$  иони  $\text{MnO}_4^-$  гача оксидланади, бунда парчаланиш давомида ҳосил бўлган кислород оксидловчи вазифасини бажаради.

Олтингугуртнинг кўп миқдорда кислород тутган бирикмаларидан  $\text{S}_3\text{O}_{10}$  ҳам маълум, унинг тузилиш формуласи эса қуйидагича деб тахмин қилинади:



Олтингугуртнинг эритмаларида ҳосил қиладиган бирикмаларини бир неча тоифага бўлиш мумкин.

1.  $\text{H}_2\text{SO}_n$  тоифасида:

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

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

$n = 4$  — сульфат кислота ва сульфатлар,

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

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

$n = 2$  — тиосульфитлар,

$n = 3$  — тиосульфатлар,

$n = 4$  — гидросульфит ёки дитионитлар,

$n = 5$  — пиросульфитлар,

$n = 6$  — дитионатлар,

$n = 7$  — пиросульфатлар,

$n = 8$  — пероксосульфатлар мос келади.

3.  $H_2S_nO_6$  тоифаси (политионатлар) га:

$n = 3$  — тритионат кислота,

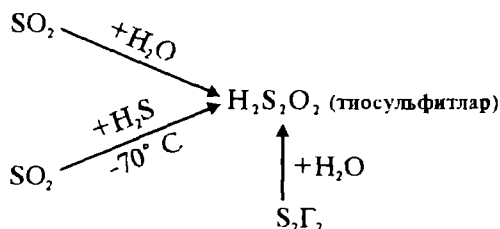
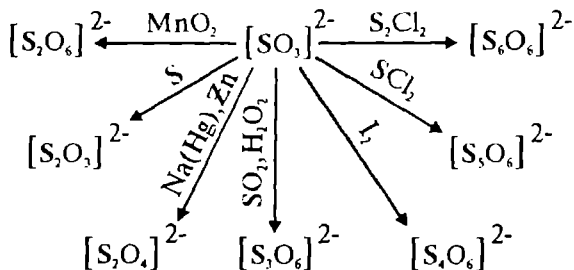
$n = 4$  — тетратионат кислота,

$n = 5$  — пентатионат кислота,

$n = 6$  — гексатионатлар мосдир.

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

Санаб ўтилган тоифалардаги баъзи муҳим ҳосилаларнинг олиниш реакциялари схемаларини келтирамиз:



Кислородли бинар бирикмалар ( $S_nO_m$ ) ни қуйидагича группалаш мумкин:

1.  $n = 1$  ва  $m = 1, 2, 3, 4$  лар группаси ( $SO$  ёки  $S_2O_2, SO_2, SO_3$  ва  $SO_4$  лар);

2.  $n = 2, m = 1$  ( $S_2O$ ),  $m = 3$  ( $S_2O_3$ );

3.  $n = 2, m = 7$  ( $S_2O_7$ );

4.  $n = 3, m = 10$  ( $S_3O_{10}$ );

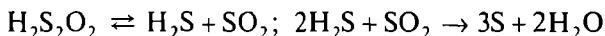
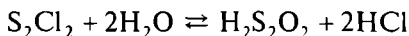
5.  $n = 8, m = 1$  бўлганда  $S_8O$  ни оламиз.

#### IV.3.8. Олтингургуртнинг галогенид ва оксигалогенидлари

Олтингургуртнинг энг кўп тарқалган галогенли бирикмалари унинг хлорли бирикмалари ( $S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4$ ) ҳисобланади. Олтингургурт монохлорид  $S_2Cl_2$  суюқлантирилган олтингургурт устидан қуруқ хлор ўтказиш йўли билан



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



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

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

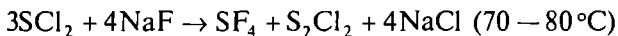
Олтингугуртнинг бешта фторли бирикмаси олинган:  $S_2F_2$ ;  $SF_2$ ;  $SF_4$ ;  $SF_6$ ;  $S_2F_{10}$ .

Булардан:  $S_2F_2$  — рангсиз газ,  $-120,5^\circ\text{C}$  да қотади ва  $-38^\circ\text{C}$  да суюқликка айланади;  $SF_2$  — рангсиз газ,  $-35^\circ\text{C}$  да суюқликка айланади;  $SF_4$  — рангсиз газ,  $-40,4^\circ\text{C}$  да суюқликка айланади ва  $-124^\circ\text{C}$  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  $2,08\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ,  $-55^\circ\text{C}$ да музлайди ва  $+29^\circ\text{C}$  да қайнайди.

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

Олтингугурт тетрафторид  $SF_4$  турли моддаларни фторлашда фторловчи восита сифатида қўлланилади, чунки фторланувчи модданинг кислород атомлари унинг 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.

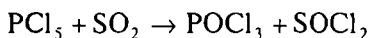
Олтингугурт тетрафториднинг олиниш реакцияси тенгламаси:



Олтингугурт бром билан фақат биргина бирикма — олтингугурт монобромид  $\text{S}_2\text{Br}_2$  ни ҳосил қилади.  $\text{S}_2\text{Br}_2$  қўнғир рангли суюқлик, унинг  $20^\circ\text{C}$  даги солиштирма массаси  $2,635 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , қотиш температураси  $-46^\circ\text{C}$ .

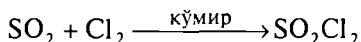
Олтингугуртнинг бир неча оксигалогенидлари маълум. Булардан фақат оксиклоридларини кўриб чиқамиз.

1.  $\text{SOCl}_2$  — тионил хлорид, рангсиз суюқлик  $78,8^\circ\text{C}$  да қайнайди ва  $-104,5^\circ\text{C}$  да қотади;  $0^\circ\text{C}$  даги солиштирма массаси  $1,656 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Бу модда қуруқ  $\text{PCl}_5$  билан  $\text{SO}_2$  нинг ўзаро таъсири натижасида олинади:

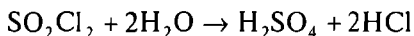


тионил хлорид органик моддаларни хлорлашда ишлатилади.

2.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  — сульфурил хлорид, рангсиз суюқлик,  $69,3^\circ\text{C}$  да қайнайди,  $-54,1^\circ\text{C}$  да қотади, унинг  $0^\circ\text{C}$  даги солиштирма массаси  $1,708 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Бу моддада олтингугуртнинг оксидланиш даражаси  $+6$  га тенг. Сульфурил хлорид сульфит ангидридга хлор таъсир этишидан ҳосил бўлади:

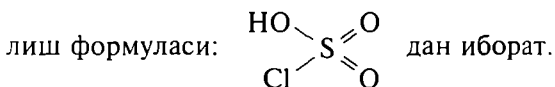


Сульфурил хлорид нам ҳавода тутайдиган суюқлик; у сув таъсирида парчаланadi:

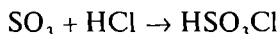


Лекин бу реакция қайтар хусусиятга эга эмас.

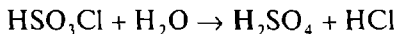
3.  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  — хлорсульфон кислота, рангсиз суюқлик бўлиб, унинг  $0^\circ\text{C}$  даги солиштирма массаси  $1,784 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ;  $152^\circ\text{C}$  да қайнайди;  $-80^\circ\text{C}$  да қотади. Унинг тузилиш формуласи:



Хлорсульфон кислота  $\text{SO}_3$  билан  $\text{HCl}$  нинг бевосита бирикишидан ҳосил бўлади:



Хлорсульфон кислота нам ҳавода тутайди, чунки у сув билан реакцияга киришади:

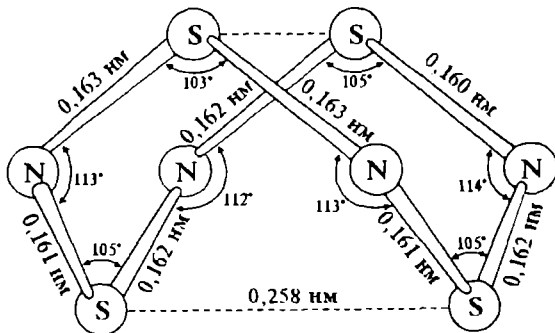


Хлорсульфон кислота органик синтезда қўлланилади.

### IV.3.9. Олтингугуртнинг азотли бирикмалари

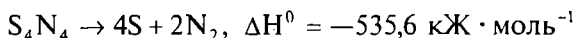
Олтингугурт азот билан бир неча бирикма ҳосил қилади. Уларнинг таркиби  $(\text{SN})_n$ ;  $\text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{S}_{15}\text{N}_2$ ,  $\text{S}_{16}\text{N}_2$  формулалар билан ифодаланади.

$\text{S}_4\text{N}_4$  суюқ ҳолатдаги олтингугуртнинг аммиак билан ўзаро таъсиридан ҳосил бўлади:



Олтингугурт тетранитрид — сариқ кристалл модда бўлиб,  $+178^\circ\text{C}$  да суюқланади. Углерод сульфидда эрийди.

$\text{S}_4\text{N}_4$  — эндотермик модда бўлганлиги учун қиздирганда портлайди:



### IV.4. СЕЛЕН

Белгиси Se.  $Z=34$ , атом массаси  $78,96^4$ , табиий изотопларининг масса сонлари: 74, 76, 78, 80, 82. Электрон конфигурацияси: KLM  $4s^2 4p^4$ .

**Табиатда тарқалиши.** Селен табиатда металллар билан бириккан ҳолатда (селенидлар ҳолида) сульфидлар билан биргаликда учрайди, чунки айти металлнинг селениди унинг сульфиди билан изоморфдир. Масалан, селенидлар темир колчедани  $\text{FeS}_2$ , мис колчедани  $\text{CuFeS}_2$

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

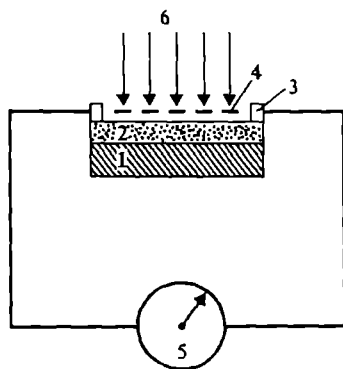
Селенни дастлаб 1817 йилда «кўрғошин камера балчиғидан» Берцеллиус топган.

**Олиниши.** Селен сульфат кислота ишлаб чиқариш заводининг чанг камерасида тутилиб қолган моддалардан ва кўрғошин камераларининг балчиқларидан ажратиб олинади. Бунинг учун бу моддаларга концентрланган 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.

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

Суюқлантирилган 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 буғларини тез совитиш натижасида ғовак ҳолдаги қизил кукун (аморф, металлмас) селен олинади. Аморф селен сувда эримайди, 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

Ўзидан кўп иссиқлик чиқариб, кулранг тусли кристалл ҳолатдаги металлсимон селенга айланади. Селеннинг бу модификацияси барқарордир; у ҳатто углерод(IV) сульфидда ҳам жуда оз эрийди, ўзидан электр токини ўтказида; лекин металлсимон селен қоронғуда электр токини жуда кам ўтказида. 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-расм. Селенли фотоэлемент.  
1 — электронд; 2 — селенли ярим-ўтказгич; 3 — металл ҳалқа; 4 — олтин электрод; 5 — гальванометр; 6 — нур оқими.

IV.3-расмда селенли фотоэлемент схемаси берилган. Селен яримўтказгич моддалардан ҳисобланади.

Куйида металлмас ва металлсимон селенларнинг хоссалари таққосланган:

Металлмас қизил селен	Кулранг металлсимон селен
<b>Аморф</b>	<b>Кристалл</b>
CS <sub>2</sub> да қисман эрийди	CS <sub>2</sub> да қарайиб эримади
Метастабил	Барқарор ( $t_{\text{қопиш}} = 220,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ $t_{\text{қопиш}} = 680 \text{ } ^\circ\text{C}$ )
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 олтин-гугуртга 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 SeSO<sub>4</sub> эритмаси ҳосил бўлади. Заҳарли.

Ишқорлар билан селен қуйидагича реакцияга киришади:



Селен галогенлар билан ҳам реакцияга киришиб  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{SeJ}_4$ ,  $\text{SeF}_4$ ,  $\text{SeCl}_4$ ,  $\text{SeBr}_4$ ,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  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

Формуласи	Қотиш температураси, °C	Қайнаш температураси, °C	Зичлиги, г · см <sup>-3</sup>
$\text{SeF}_4$	-9.5	106	2,75
$\text{SeF}_6$	-34.6	46.6 (сублимация)	2,26 (-35 °C да)
$\text{SeCl}_4$	—	191	3,80
$\text{SeBr}_4$	—	парчаланadi	—
$\text{SeJ}_4$	—	—	—

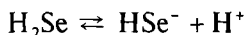
Селен билан  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  нинг ўзаро таъсиридан  $\text{Na}_2\text{SSeO}_3$ , яъни селеносульфат ҳосил бўлади. Калий цианид билан селен орасида селеноцианид  $\text{KCNSe}$  ҳосил бўлади.

Водород билан селен бевосита бирикиб  $\text{H}_2\text{Se}$  ни ҳосил қилади:



Шунингдек, рух селенидга водород хлорид таъсир эттирилганда ҳам  $\text{H}_2\text{Se}$  ҳосил бўлади.

Водород селенид қўлланса ҳидли, заҳарли, рангсиз газ бўлиб, сувда яхши эрийди.  $\text{H}_2\text{Se}$  сувдаги эритмаларда водород сульфидга қараганда кучлироқ диссоциланади:

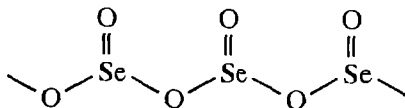


Унинг бу тенгламага мувофиқ диссоциланиш константаси  $K_1 = 1,9 \cdot 10^{-4}$  га тенг. Бу кислотанинг тузлари — **селенидлар** ўз таркибларини ўзгартириб туради.

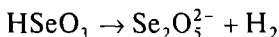
Селен фторидлари  $\text{MeSeF}_3$  типдаги, хлоридлари эса  $\text{Me}_2\text{SeCl}_6$  типдаги комплекс бирикмалар ҳосил қилади.

Селеннинг  $\text{SeO}$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{SeO}_3$  таркибли оксидлари мавжуд.  $\text{SeO}_2$  кучли оксидловчи модда.

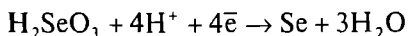
$\text{SeO}_2$  оқ тусли учувчан қаттиқ модда; газ ҳолатида симметрик молекулани ташкил қилади; бошқа ҳолларда занжирсимон тарзда полимерланади:



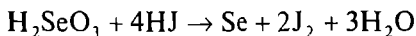
$\text{SeO}_2$  сувда осон эриб селенит кислота  $\text{OSe}(\text{OH})_2$  ни ҳосил қилади. Бу кислота эритмаларида  $\text{HSeO}_3^-$  ва  $\text{SeO}_3^{2-}$  ионлар ҳосил қилиб босқичли диссоциланади. Бу кислота концентрланган ҳолатда **пироселенит** ионни ҳосил қилади.



Селенит кислота ва унинг тузлари кучли оксидловчи хоссага эга:



Шунинг учун  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ва бошқа моддаларни оксидлайди:



$\text{SeF}_4$  таркиби  $\text{Me}[\text{SeF}_3]$  бўлган комплекс ҳосил қилади;  $\text{SeCl}_4$  эса  $\text{Me}_2[\text{SeCl}_6]$  турдаги комплекслар ҳосил қилади. Шундай қилиб, селен олтингугуртдан кўра кучлироқ электрумусбат хоссалар намоён қилади.

#### IV.5. Теллур

Белгиси —  $\text{Te}$ .  $Z=52$ , 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, олтингугурт ва селен бирикмаларига аралашган ҳолатда бўлади. Теллурнинг муҳим табиий бирикмалари кумуш теллурид (гессит)  $\text{Ag}_2\text{Te}$  ва олтин теллурид  $\text{AuTe}_2$  (калаверит),  $\text{AgAuTe}_4$  (сильванит) ҳисобланади. Теллур яна мис, қўрғошин 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,  $\text{TeO}_2$ ) ҳосил қилинади. Агар олинган эритмага  $\text{SO}_2$  юборилса, теллур эркин ҳолатга ўтади.

**Хоссалари.** Теллур одатдаги шароитда икки аллотропик шаклда бўлади. Булардан бири кумушсимон оқ кристалл теллур —  $\alpha$ -теллур, иккинчиси эса тўқ-кулранг кукун ҳолатидаги  $\beta$ -теллур шаклидир. Шуни айтиш керакки, кукун ҳолатдаги теллур аморф модда бўлмай, у ҳам худди кристалл теллур каби гексагонал тузилишга эга. Заҳарли.

Теллуриг кислота  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  га  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  ва бошқа моддалар таъсир эттирилганда кукун шаклидаги теллур ҳосил бўлади. Бу теллурни қиздириш йўли билан кристалл ҳолатдаги теллур олинади.  $354^\circ\text{C}$  да  $\beta$ -теллур  $\alpha$ -теллурга ва аксинча  $\alpha$ -теллур  $\beta$ -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  $\text{TeO}_2$  ҳосил бўлади. Лекин лабораторияда теллур(IV) оксид олиш учун теллурга концентранган нитрат кислота таъсир эттирилади. Бордию, теллур концентранган сульфат кислотада эритиладиган бўлса, қизил тусли  $\text{TeSO}_3$  ҳосил бўлади. Теллур ишқорда ҳам эрийди:



Теллур галогенлар ва металллар билан осон реакцияга киришади. Лекин у водород билан бевосита бирикмайди. Теллурнинг гидриди  $\text{H}_2\text{Te}$  сувдаги эритмада яхши диссоциланади. Бу моддани ҳосил қилиш учун рух теллуридга кислота таъсир эттирилади.

$\text{H}_2\text{Te}$  қўланса ҳидли газ; у  $-1,8^\circ\text{C}$  да қайнайди ва  $-48^\circ\text{C}$  да қотади. Водород теллурид эндотермик бирикма бўлгани учун беқарор модда; у ёруғлик ва нам таъсирида парчланади.  $\text{H}_2\text{Te}$  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 кислота деб аталади. Теллурид кислота эркин ҳолатда олинган эмас; у ниҳоятда кучсиз кислота ҳисобланади.

Кучли оксидловчи моддалар (хромат кислота, перхлорат кислота) таъсирида теллуридан ортотеллурид кислота  $H_6TeO_6$  олиниши мумкин.  $H_6TeO_6$  сувда яхши эрийди. У жуда кучсиз кислоталардан биридир. Унинг олтита 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.

**Теллурининг галогенли бирикмалари**  $TeF_6$ ,  $TeF_4$ ,  $Te_2F_{10}$ ,  $TeCl_4$ ,  $TeBr_4$ ,  $TeJ_4$  таркибга эга. Теллурид хлорид  $TeCl_4$  ишқорий металлларнинг хлоридлари билан комплекс тузлар (масалан,  $Cs_2(TeCl_6)$ ) ни ҳосил қилади.

**Селен ва теллурининг ишлатилиши.** Ҳар йили олинаниган селеннинг ярми электротехника sanoатида 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 вулқонлашда, баъзи органик моддаларни олишда катализатор сифатида ҳам ишлатилади.

Ҳар йили ишлаб чиқариладиган теллурининг 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 чидамлик 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  $54^\circ\text{C}$ ),  $t_{\text{қийн.}} = 962^\circ\text{C}$ ,  $S_{298}^0 = 62,8 \text{ Ж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 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 ( $E^0_{\text{Po}^{2+}/\text{Po}} = 0,65 \text{ В}$ ) Ҳавода ёниб  $\text{PoO}_2$  — оксидлари орасидаги энг турғун оксидига айланади. Қайтарилганда  $\text{PoO}$  ва  $\text{Po}_2\text{O}_3$  ни ҳосил қилади.  $\text{PoO}_3$  анодда оксидланиши натижасида ҳосил бўлади.  $\text{Po}^{+6}$  ҳосилалари кислоталик хусусиятини акс эттиради. Чўкмалар ҳосил қилишда  $\text{PoTeO}_4$  билан биргаликда  $\text{PoPoO}_4$  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  $\text{PoF}_2$  ва  $\text{PoF}_4$  ларни ҳосил қилади,  $\text{PoF}_2$  лар тузсимон бирикмалардир,  $\text{PoF}_4$  лар ацидобирикма —  $\text{Me}_2\text{PoF}_6$  лар ҳосил қилади.

Металлар билан полонидлар —  $\text{Na}_2\text{Po}$ ,  $\text{PbPo}$ ,  $\text{HgPo}$  ҳосил қилади. Бошқа тузларидан  $\text{PoS}$ ,  $\text{Po}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Po}^{+3}$  нинг нитратлари, сульфатлари, хроматлари ва йодатлари олинган.

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

Полоний  $\alpha$ -заррачалар олишнинг арзон манбаи ҳисобланади (бериллий билан аралашмаси). Бунда  $^{210}\text{Po}$  нинг табиий емирилишида ҳосил бўлган  $\alpha$ -заррачалар  $\text{Be}$  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  $\text{N}$  ва фосфор  $\text{P}$ ;

2) **мишьяк группачаси** элементлари — мишьяк  $\text{As}$ , сурьма  $\text{Sb}$  ва висмут  $\text{Bi}$ ;

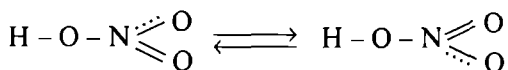
3) ванадий группачаси элементлари — ванадий  $\text{V}$ , ниобий  $\text{Nb}$  ва тантал  $\text{Ta}$  ҳақидаги маълумотлар баён этилади.

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 ҳолатдаги 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 нисбий электрманфийликлари камайиб боради. Дарҳақиқат  $\text{V}$  группанинг асосий группачасида азотдан висмутга томон элементларнинг нисбий электрманфийликлари камайди ( $\text{V.1}$ -жадвал).

Азот, фосфор, мишьяк, ва висмут атомларининг сиртқи 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 ўтказиша олмайди, чунки бунинг учун жуда катта энергия талаб қилинади.  $\text{HNO}_3$  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 зарядланади:

$$\text{H} - \text{O} - \overset{+}{\text{N}} \begin{array}{l} \leq \text{O}^- \\ \diagdown \text{O} \end{array}$$
 агар  $\pi$ -боғланишни пунктир чизиқлар билан ифодаласак, нитрат кислота формуласи қуйидагича 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, мишьякники 0,116 нм га, сурьманики 0,134 нм га ва ниҳоят висмутники 0,146 нм га тенг. Азот атомлари ўзаро жуда маҳкам уч қаррали боғ ( $\text{N} \equiv \text{N}$ ) ҳосил қилади.  $\text{N}_2$  нинг атомларга диссоциланиш энтальпияси  $\text{P}_4$  никидан тахминан 2 марта катта, шундай бўлганда ҳам азотнинг НЭМ 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; мишьяк, 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 мустақкамланади, лекин фосфордан висмутга ўтган сайин +5 га тенг оксидланиш даражасининг мустақкамлиги 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 группача асосий группача элементларининг оксидланиш даражасининг +3 ҳолати азотдан висмутга ўтган сари мустақкамлана 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  $\text{ЭН}_3$ ) 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 қобигидаги миқдори. %	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Атомининг электрон конфигурацияси	[He] $2s^2 2p^3$	[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
$\sum_{i=1}^5 J_i$ , эВ	266,8	176,7	171,0	158,4	153,0
Нисбий электрман-фийлик (НЭМ)	3,0	2,2	2	1,9	1,9
Оксидла-ниш дара-жалари	-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 бугланиб кетиши)	615 (бугланиб кетиши)	1634	1552
Зичлиги, г·см <sup>-3</sup>	0,808 (суюқ N <sub>2</sub> учун)	2,0—2,4 (қизил Р учун)	5,72	6,7	9,8
$E_{\text{э}^3+}$ / эВ	—	—	0,3	0,24	0,2
Солиштир-ма қарши-лиги, 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 мустақкамлиги ортиб боради. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> сувда эрийди, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ва Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> сувда қарийб эримайди. Бу элементларнинг оксидланиш даражаси +5 ҳолатига мувофиқ келадиган гидроксидлари HVO<sub>3</sub>, HNbO<sub>3</sub> ва HTaO<sub>3</sub> 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 <sup>14</sup><sub>7</sub>N ва <sup>15</sup><sub>7</sub>N бўлиб, <sup>15</sup><sub>7</sub>N табиатдаги барча азотнинг атиги 0,365% ини ташкил қилади, қолгани <sup>14</sup><sub>7</sub>N дир. Электрон конфигурацияси K2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>.

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

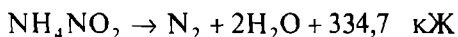
Азот табиатда эркин ва бирикма ҳолда учрайди. Эркин азот N<sub>2</sub> молекула ҳолида, асосан, атмосферада, Чили селитраси (NaNO<sub>3</sub>), Ҳинд селитраси (KNO<sub>3</sub>) ва оқсил таркибида учрайди. Чилида учрайдиган нартий нитрат қатлами қалинлиги 1,5 км, бўйи 200 км ва эни 30 км дир. Бу манба 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.

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

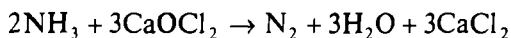
**Олиниши.** Азотнинг энг катта манбаи ҳаво бўлганлиги сабабли уни ҳаводан олиш мумкин. Бунинг учун аввал ҳавони қуритиб нами йўқотилади, карбонат ангидрид эса каль-

ций гидроксид ёки ишқор эритмасига юттирилади; шу тариқа тозаланган ҳаво чўғланган 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 °С бўлиб, кислородники (—183 °С) дан пастдир; бинобарин, суюқ ҳаводан аввал азот, сўнгра кислород буғланади.

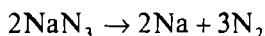
Лабораторияда тоза азот олиш учун аммоний хлорид ва натрий нитритнинг тўйинган эритмалари аралашмаси қиздирилади:



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 °С); уни суюқ ҳолатга айлантириш анча қийин. Азотнинг қайнаш температураси —195,8 °С,  $t^{\circ}_{\text{қотиш}}$  —210 °С га тенг. Азот сувда жуда оз (ҳажм жиҳатидан 2%) эрийди. Азот молекуласи икки атомдан тузилган  $\text{N} \equiv \text{N}$  Азот молекуласи ниҳоятда барқарор (диссоциланиш энергияси 940 кЖ·моль<sup>-1</sup>). Унинг термик диссоциланиш даражаси 2000 К да 5·10<sup>-5</sup>%, 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 ўринда туради, лекин баъзи металллар (масалан, литий) билан салгина қиздирилганда бирикиб нитридлар ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) ҳосил қилади.

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



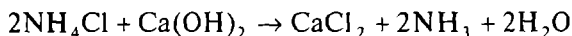
ҳам азот билан нитридлар ҳосил қилади, лекин бу нитридлар (айниқса, торий нитрид) сувда гидролизланмайди.

**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.

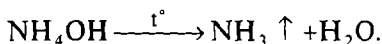
### V.2.1. Азотнинг водородли бирикмалари

Аммиак  $\text{NH}_3$ , гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  ва азид кислота  $\text{HN}_3$  азотнинг водородли бирикмаларидир. Гидроксиламин  $\text{NH}_2\text{OH}$  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:



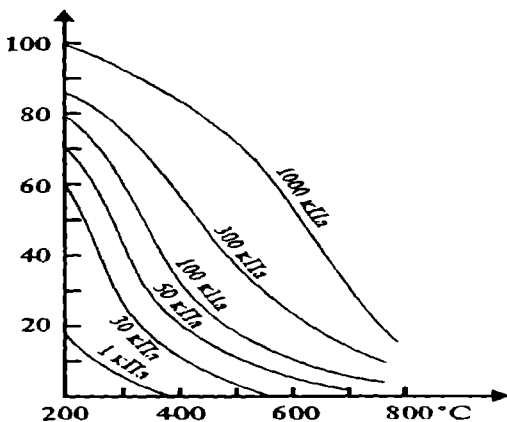
Аммиакли сув — новшадил спиртни қиздириш йўли билан ҳам (лабораторияда) олинади:



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 температуранинг 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** температурадагина катта унумга эга. Лекин мувозанат паст температурада ниҳоятда секин қарор топади. Ҳатто  $700^\circ\text{C}$  да ҳам реакция жуда секин боради; реакция тезлигини ошириш мақсадида системани қиздир-



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

сак, аммиак пачаланиб, реакция унуми ниҳоятда пасайиб кетади. Жараённинг унумини ошириш учун реакцияни **катта босимда**, катализатор иштирокида ва 550—600 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, °C	Босим			
	101,325 кПа	120225,5 кПа	160795 кПа	101,325·10 <sup>3</sup> кПв
200	15,3	85,8	—	98,3
300	2,2	62,8	—	92,6
400	0,44	36,3	53,8	79,8
500	0,129	17,6	42,1	57,5
600	0,049	8,25	23,1	31,4

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

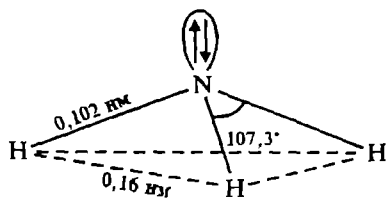
Тошқўмирдан кокс олишда аммиак ҳосил бўлишининг сабаби шундаки, тошқўмир таркибида (органик моддалар

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.

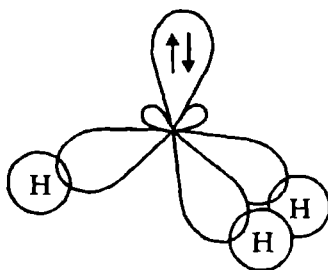
Аммиакни намдан қуритиш учун уни кальций оксид тўлдирилган найлар орқали ўтказилади. Бу мақсад учун сульфат кислота ёки кальций хлориддан фойдаланиб бўлмайди, чунки аммиак сульфат кислота билан бирикиб аммоний сульфат, кальций хлорид билан эса  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$  таркибли комплекс 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.

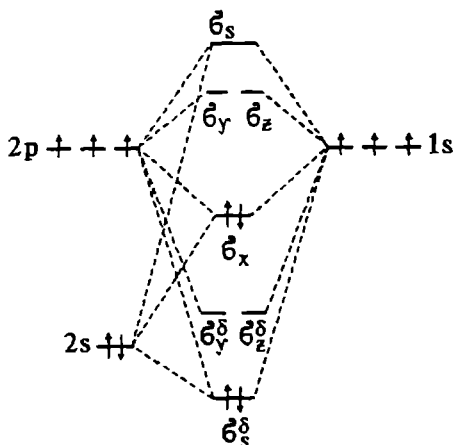
$0\text{ }^\circ\text{C}$  да 1 л сувда 1150 л,  $20\text{ }^\circ\text{C}$  да 1 л сувда 700 л  $\text{NH}_3$  эрийди. 25% ли аммиак эритмасининг зичлиги  $0,9\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  га тенг. Температура кўтарилганда аммиакнинг сувда эрувчанлиги камаяди, эритма қайнатилганда аммиак эритмадан 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 содалаштирилган 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  $E_{\text{N-H}} = 46,19 \text{ кЖ моль}^{-1}$

$$\text{Боғланиш тартиби} = \frac{6-0}{2} = 3.$$

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:



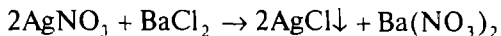
Ҳосил бўлган ионлар коницентрацияларининг кўпайтмаси у қадар катта эмас: —50 °C да  $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_2^-] = 2 \cdot 10^{-33}$  га тенг.

Суюқ аммиакда ассоциланиш рўй беради; унда турли аорганик моддалар яхши эрийди ва бу эритмалар электр токини яхши ўтказади. Суюқ аммиакда ишқорий ва ишқорий-ер металллар ҳам эрийди. Бу эритмалар ҳам электр токини ўтказади; металл ионлари сольватланиб аммиак молекулалари қуршовида туради.

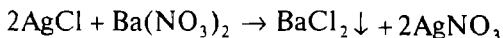
Электролитлар суюқ аммиакда ионланганда катионлар  $\text{NH}_2^+$  ионлари билан, анионлар эса  $\text{NH}_4^-$  ионлар билан қуршаб олинади.

Суюқ аммиакда эриган моддаларнинг кислота-асослик хоссалари ва улар орасидаги реакцияларнинг хусусияти сувдаги қийматларидан фарқ қилади. Масалан,  $\text{HCN}$  нинг сувдаги эритмаси кучсиз кислота бўлиб, унинг суюқ аммиакдаги эритмаси худди  $\text{HNO}_3$  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:



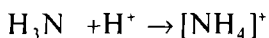
Суюқ аммиак турли синтезлар учун эритувчи сифатида ишлатилади. Суюқ аммиак буғланганда  $23,5 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$  иссиқлик ютилади (қизиғи шундаки, бу иссиқликнинг ютилиши паст температурада, ҳатто  $-33,4 \text{ }^\circ\text{C}$  да ҳам содир бўлади). Суюқ аммиакни паст босимда буғлантириш йўли билан **сунъий 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 бирикади:

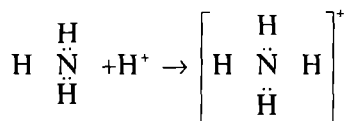


3. Аммиак кислоталар билан бирикиб аммоний тузларини ҳосил қилади:



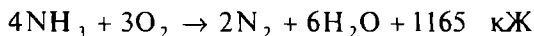
Аммоний тузларида  $\text{NH}_4^+$  иони бир валентли ишқорий металл иони вазифасини бажаради.

Аммоний ионининг ҳосил бўлиш жараёни худди гидроксоний  $\text{H}_3\text{O}^+$  ионининг ҳосил бўлиш жараёни каби содир бўлади:

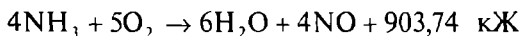


Бу реакцияда аммиак молекуласидаги азот атоми электрон **жуфт донори**, водород иони эса электрон **жуфт акцептори** ролини бажаради. Аммоний ионидаги водород атомлари галоген атомларига ҳам алмашина олади.

4. Аммиак билан кислород (ёки олдиндан қиздирилган ҳаво) аралашмаси ёнганида эркин азот ва сув буғи ҳосил бўлади:

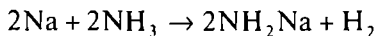


Аммиакнинг бу тенглама бўйича ёниши ҳеч қандай амалий аҳамиятга эга эмас, лекин унинг катализатор (платина) иштироқида  $800^\circ\text{C}$  да ҳаво кислороди билан  $\text{NO}$  га қадар оксидланиши катта техник аҳамиятга эга:



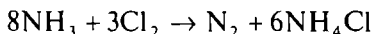
чунки ҳосил бўлган  $\text{NO}$  ҳаво кислороди билан бирикиб,  $\text{NO}_2$  га айланади,  $\text{NO}_2$  дан эса нитрат кислота олинади. Аммиакнинг каталитик оксидланиши ҳозирги вақтда нитрат кислота олишнинг асосий усули ҳисобланади.

5. Аммиак оқими  $300^\circ\text{C}$  га қадар қиздирилган натрийга (ҳавосиз шароитда) юборилса, натрий амид  $\text{NH}_2\text{Na}$  ҳосил бўлади:

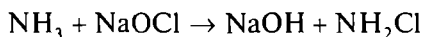


$\text{NH}_2\text{Na}$  — кристалл модда.

6. Аммиакнинг сувдаги эритмасидан хлор ўтказилса, аммиак оксидланиб азотга айланади:

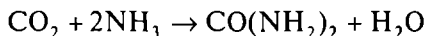


7. Аммиак молекуласидаги бир водород атомининг хлорга алмашилиш маҳсулоти **хлорамин**  $\text{NH}_2\text{Cl}$  аммиакнинг натрий гипохлорит таъсирида оксидланиши натижасида олинади:

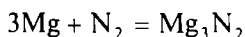


**Хлорамин**  $-66^\circ\text{C}$  суюқланадиган ёқимсиз ҳидли газ. Хлораминдан ташқари **фторамин**  $\text{NH}_2\text{F}$  ва **хлорамин**  $\text{NH}_2\text{Cl}$  ва **фторимин**  $\text{NH}_2\text{F}$  лар ҳам маълум.

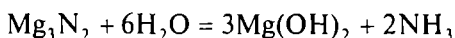
8. Аммиак углерод(IV) оксид билан босим остида ва катализатор иштирокида бирикиб органик табиатга эга бўлган карбамид (мочевина)ни ҳосил қилади (А. И. Базаров усули):



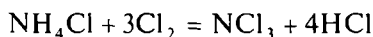
Азот юқори температурада кўпчилик металллар билан бевосита бирикиши натижасида металлларнинг нитридларини ҳосил қилади:



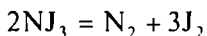
Кўпчилик нитридлар сув таъсиридан батамом гидролизланиб металл гидроксиди ва аммиакка айланади:



Аммоний хлорид эритмасига хлор таъсир эттирилса хлор нитрид  $\text{NCl}_3$  ҳосил бўлади:

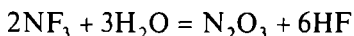
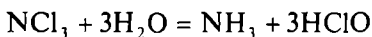


Аммиакка йод таъсир эттириш йўли билан йод нитрид ҳосил қилиш мумкин. У сувда эрмайдиган қора тусли кукун. Хўл ҳолда йод нитрид хавфсиз, лекин қуруқ ҳолда кучсиз зарба таъсиридан портлайди. Бу вақтда бинафша тусли йод буғи ҳосил бўлади:



$\text{NCl}_3$  амалда буғдой унини стериллаш учун ишлатилади.

Азот фтор билан барқарор модда азот фторид  $\text{NF}_3$  ҳосил қилади.  $\text{NF}_3$  барқарор бўлгани ҳолда  $\text{NCl}_3$  ва  $\text{NJ}_3$  лар беқарор бўлишининг сабаби шундаки, хлор ва йоднинг электрманфийликлари азотнинг электрманфийлигидан кичик, лекин фторнинг электрманфийлиги азотникидан катта. Шунга кўра,  $\text{NCl}_3$  ва  $\text{NJ}_3$  да азотнинг оксидланиш даражаси  $-3$  га тенг, аммо  $\text{NF}_3$  да азотнинг оксидланиш даражаси  $+3$  га тенг. Шу сабабли азот фторид ўз хоссалари жиҳатидан хлор ва йод нитридларидан фарқ қилади. Масалан,  $\text{NCl}_3$  ва  $\text{NJ}_3$  сув билан реакцияга киришганда аммиак ҳосил бўлади, лекин  $\text{NF}_3$  эса сув таъсиридан  $\text{HF}$  билан азот(III) оксидга айланади:



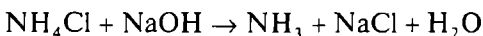
### V.2.2. Аммоний тузлари

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.

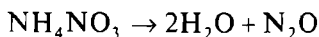
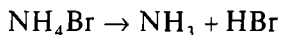
Аммоний тузларининг ўзига хос хоссалари қуйидагилардан иборат:

1. Аммоний тузлари сувдаги эритмаларида гидролизга учрайди.

2. Аммоний тузлари ишқорлар таъсирида парчаланади:

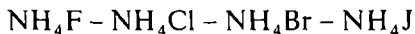


3. Аммоний тузлари иссиқлик таъсирида ҳам парчаланади:



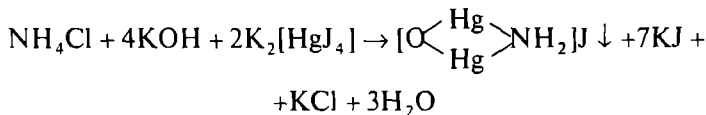
Кислота қанчалик кучли бўлса, унинг аммоний тузи шунчалик қийин парчаланади. Масалан, қуйидаги





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 тетраиодосимоб(II) ва ишқор эритмалар аралаш-маси (Несслер реактиви) қўшилганда қизғиш рангли чўкма ҳосил бўлади:

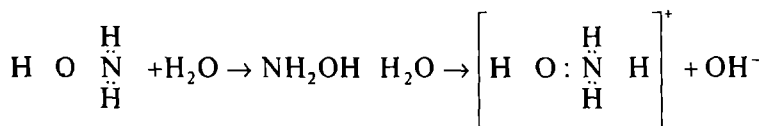


### V.2.3. Гидроксиламин

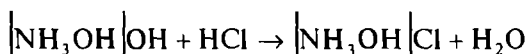
$\text{NH}_2\text{OH}$  — аммиак молекуласидаги бир водород атоми-нинг  $\text{OH}$  группасига алмашилиш маҳсулотидир. Гидрокси-ламин нитрат кислота эритмасини симоб ёки қўрғошин катод ёрдамида электролиз қилиш орқали олинади; бу жа-раёнда катодда азот қайтарилади:



Гидроксиламин  $33,1^\circ\text{C}$  да суюқланидиган рангсиз кри-сталл модда.  $100^\circ\text{C}$  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:



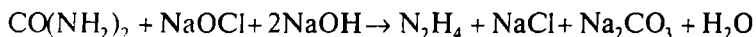
Гидроксиламинда азотнинг оксидланиш даражаси  $-1$  га тенг. Гидроксиламин ва унинг хосилалари қайтарувчилар ҳисобланади.

## V.2.4. Гидразин

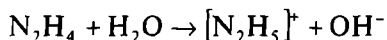
$N_2H_4$  — аммиакнинг чала оксидланиш маҳсулоти бўлиб, ниҳоятда катта амалий аҳамиятга эга.  $N_2H_4$  да азотнинг оксидланиш даражаси  $-2$  га тенг. Гидразин ҳосил қилиш учун аммиак  $5 \cdot 10^3$  кПа босимда  $180^\circ C$  да натрий гипохлоритга таъсир эттирилади:



Гидразиннинг суюлтирилган эритмаларини олиш учун ишқорий муҳитда натрий гипохлоритни карбамид билан  $100^\circ C$  да қиздирилади:

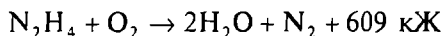


Тоза гидразин  $+1,4^\circ C$  да қотадиган ва  $113,5^\circ C$  да қайнайдиган суюқлик. Ҳавода тутади. Сув билан истилган нисбатда аралашади. Гидразин худди гидроксилламин каби, сувдаги эритмада кучсиз асос хоссаларини намоён қилади:



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.

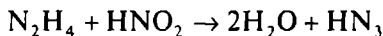
Гидразиннинг ўзи ҳам, тузлари ҳам қайтарувчи сифатида ишлатилади. Гидразиннинг диметилгидразин номли органик бирикмаси билан суюқ кислород ёки водород пероксид аралашмаси ракета ёқилғиси сифатида ишлатилади, чунки гидразин буғи ҳавода ёнганда кўп иссиқлик чиқади:



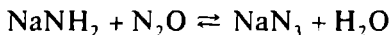
Гидразин заҳарли модда.

## V.2.5. Азид кислота $HN_3$ (азотимин)

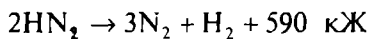
Гидразин нитрит кислота билан реакцияга киришганда азид кислота  $HN_3$  ҳосил бўлади:



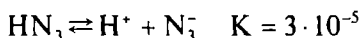
Азид кислота  $-80^\circ\text{C}$  да қотадиган ва  $+36^\circ\text{C}$  да қайнайдиган ўткир ҳидли рангсиз суюқлик, у кучсиз кислота. Техникада унинг натрийли тузи олинади. Бунинг учун натрий амиди азот(I) оксид билан биргаликда  $190^\circ\text{C}$  гача қиздирилади:



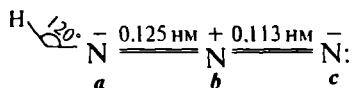
Азид кислота  $300^\circ\text{C}$  дан юқорида кучли портлаб парчаланadi:



Лекин азид кислотанинг сувдаги суюлтирилган эритмалари барқарор бўлиб, эритмадаги  $\text{HN}_3$  қуйидагича диссоциланган бўлади:



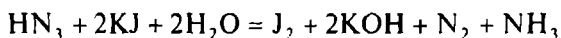
Азид кислотанинг тузилиш формуласини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



унинг иони эса  $\left[ \begin{array}{c} \text{---} 0,115 \text{ нм} \text{---} \\ \text{: N} \text{---} \\ \text{..} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{a} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{---} 0,115 \text{ нм} \text{---} \\ \text{..} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{..} \end{array} \right]^-$

Молекуладаги **a** атоми  $sp^2$ —, **b** атоми эса  $sp$ -гибридланган ҳолатда бўлади. **b** атомнинг ковалентлиги 4 га, электрвалентлиги эса 1 га тенг, **c** атомининг электрвалентлиги 1, ковалентлиги 2 га тенг, **a** атоми эса уч валентли эканлиги аниқ кўришиб турибди.

Азид кислота оксидланиш хоссасига ҳам эга. Масалан, KJ ни  $\text{J}_2$  га қадар оксидлайди:



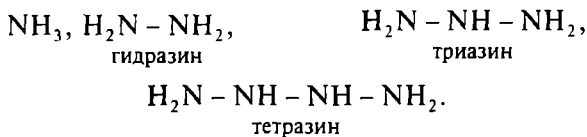
Азид кислота билан HCl кислота аралашмасига олтин ёки платина солиб қиздирилса, бу металллар эриб кетади. Азид кислота тузлари амалий аҳамиятга эга. Масалан, қўрғошин азид  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  портловчи моддалар учун детонатор сифатида ишлатилади.

Электрмусбат элементларнинг азидлари, (масалан,  $\text{NaN}_3$ ) портламайди. Бу тузлар ўзларининг кимёвий хосса-

лари жиҳатидан ўша металлларнинг галогенидларини эсла-  
тади. Азид кислота жуда заҳарли.

Азотнинг фақат водород тутган бошқа бирикмаларини  
тўрт қаторга бўлиш мумкин:

1. Умумий формуласи  $N_xH_{x+2}$  бўлган тўйинган хусуси-  
ятга эга бўлган бирикмалари:

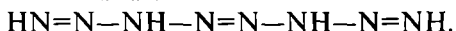


2. Умумий формуласи  $N_xH_x$  бўлган битта  $\pi$ -боғли би-  
рикмалари:



3. Формуласи  $N_xH_{x+2}$  га жавоб берадиган бирикма — азид  
кислота ( $HN_3$ );

4. Формуласи  $N_xH_{x-4}$  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 айлантириш 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:  $[CoH(N_2)\{(C_6H_5)_3P\}_3]$ ,  
цис —  $[Mo(N_2)_2\{(CH_3)_2C_6H_3P\}_4]$ ,  $[Mo(N_2)_3\{(C_3H_7)_2C_6H_3P\}_3]$   
Бундай бирикмаларда азот молекуласи битта металл билан

бирикади, ёки иккита металл билан қўприксимон лиганд ҳолатида  $M-N \equiv N$  ва  $M-N \equiv N-M$  бўлиши аниқланган.

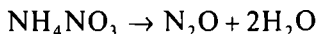
### V.2.6. Азотнинг кислородли бирикмалари

Азот кислород билан бир қатор бирикмалар ҳосил қилади (V.3-жадвал).

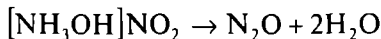
Уларнинг олиниши ва структур формулаларини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$N_2O$  — азот(I) оксид «кулдирувчи газ» (чунки бу модда наркозлаш хусусиятига эга).

**Олиниши.** Аммоний нитратни қиздириш билан ҳосил қилинади:

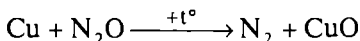


Бу реакцияда аммонийнинг азот атоми ўзидан нитрат ионидаги азот атомига тўртта электрон беради, натижада нитрат ионидаги азот оксидловчилик ролини бажаради.

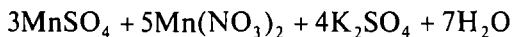
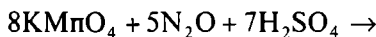


$N_2O$  нинг тузилиш формуласи:  $\bar{N} \frac{0.115 \text{ нм}}{\dots\dots\dots} + N \frac{0.115 \text{ нм}}{\dots\dots\dots} O$

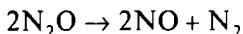
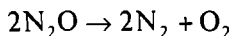
$N_2O$  — рангсиз газ, у эндотермик бирикма. Шунга қарамасдан хона температурасида  $N_2O$  активлиги кам бирикма. Қиздирилганда унинг кимёвий активлиги ортиб, водородни, металлarnи, фосфор, кўмир, олтингургурт, органик моддалар ва ҳоказоларни оксидлай олади, масалан:



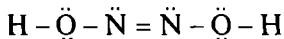
$N_2O$  ўзидан кучли оксидловчиларга нисбатан қайтарувчилик хусусиятни намоён қилади:



700 °C гача қиздирилганда  $N_2O$  емирилади:



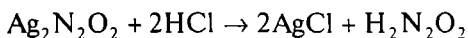
$N_2O$  сув билан реакцияга киришмайди, лекин унинг  $H_2N_2O_2$  таркибли гипонитрит кислотаси маълум. Азот атоми кислотада ҳам +1 га тенг оксидланиш даража намоён қилади:



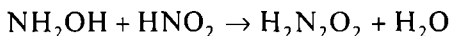
## Азот оксидларининг хоссалари

Азот- нинг оксид- ланиш дара- жаси	Оксид- нинг форму- ласи	Газ ҳолати- даги оксид- нинг ҳосил булиш эн- тальпияси, $\Delta H^0 = 298$ кЖ·моль <sup>-1</sup>	Критик температу- раси, °С	Қайпаш температу- раси, °С	Суюқл. температу- раси, °С	Агрегат ҳолати	Ранги	Кислотаси- нинг формуласи	Тузининг формуласи
+1	N <sub>2</sub> O	+80	+36,5+	-89,5	-102,4	газ	рангсиз	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>1</sub>	Me <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+2	NO	+90,25	-93	-151,8	-163	газ	рангсиз	—	—
+3	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+83,4	—	+3,5	-102	суюқлик	қўнғир	HNO <sub>2</sub>	MeNO <sub>2</sub>
+4	NO <sub>2</sub>	+33	+158,2	+102	-11,2	газ	қўнғир	HNO <sub>2</sub> +HNO <sub>3</sub>	MeNO <sub>2</sub> +MeNO <sub>3</sub>
+4	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+10	—	+21,2	—	суюқлик	рангсиз	HNO <sub>2</sub> +HNO <sub>3</sub>	MeNO <sub>2</sub> +MeNO <sub>3</sub>
+5	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+42,7	—	+45	+30	кристалл	рангсиз	HNO <sub>3</sub>	MeNO <sub>3</sub>

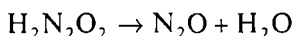
Гипонитрит кислотани олиш учун кумуш гипонитритга бирор кислота, масалан, HCl таъсир эттирилади:



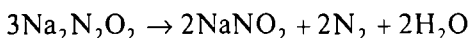
ёки гидразин  $\text{NH}_2\text{OH}$  билан нитрит кислота  $\text{HNO}_2$  орасидаги реакция оқибатида оз миқдорда гипонитрит кислота ҳосил қилиш мумкин:



Гипонитрит кислота кучсиз кислоталар жумласига киради ( $\text{p}K_1 = 8$  ва  $\text{p}K_2 = 12$ ). Агар озгина қиздирилса емирилиб кетади:

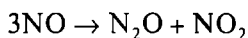


Бу реакция қайтмас хусусиятга эга бўлиб, ҳатто нейтрал шароитда ( $\text{pH} = 7$  да) ҳам портлаш билан содир бўлади. Бу кислотанинг тузлари — гипонитритлар сувда кучли гидрولىзга йўлиқади. Улар қиздирилганида ҳам диспропорцияланиб емирилади:



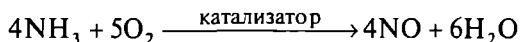
**NO — азот(II) оксид.** Жуфт рақам билан ифодаланадиган оксидланиш даражалари азотда кам учрайди. Лекин NO ниҳоятда диққатга сазовор бирикмалар жумласига киради. NO — фарқсиз (индеферент) оксид, рангсиз газ,

тузилиш формуласи:  $\text{N} \frac{0,115 \text{ нм}}{\dots\dots\dots} \ddot{\text{O}}$ . Унда уч электронли боғланиш намоён бўлади. NO молекуласи парамагнит хоссага эга. Молекуляр орбиталлар назариясига мувофиқ NO нинг электрон формуласи  $(\sigma_s^{\delta})^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{z,y}^{\delta})^2 (\sigma_x^{\delta})^2 (\pi_{y,s}^*)^1$  дан иборат. Унда боғланиш тартиби:  $\frac{8-3}{2} = 2,5$  га тенг. NO термодинамик жиҳатдан беқарор, лекин молекуляр орбиталлар диаграммасида кўринишича бўшаштирувчи электрон сони кислород молекуласиникига нисбатан кам бўлиши унга турғунлик бағишлайди. Бу газ термик турғун, атомларга парчаланиши қийин бўлса ҳам диспропорцияланиш реакциясида қатнашади ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ):

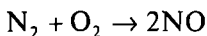


Молекула тоқ электронга эга бўлиши сабабли парамагнит хусусиятга эга, у қаттиқ ҳолатда заиф боғланган димер —  $N_2O_2$  ҳолида бўлади.

NO аммиакнинг катализатор (Pt—Rh) иштирокида оксидланиши натижасида ҳосил бўлади:

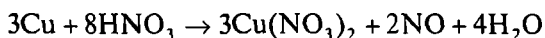


Бундан ташқари электр ёйи температурасида содир бўладиган қайтар реакция оқибатида ҳам ҳосил бўлади:

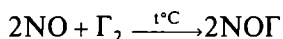


Бу реакциянинг мувозанати  $3000^\circ C$  да дарҳол қарор топади.

Лабораторияда NO ни суялтирилган нитрат кислотанинг мис билан реакцияси натижасида олинади:

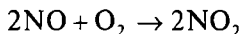


NO галогенларни ўзига қўшиб олиб **нитрозилгалогенидлар** ҳосил қилади:



NOF — рангсиз, NOCl — сариқ рангли, NOBr — қорамтир-жигарранг тусли модда. NO нинг галогенлар билан реакцияси писта кўмир ва бошқа моддалар катализаторлигида қиздириш билан амалга оширилади.

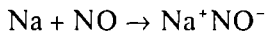
NO кислород иштирокида бир зумда кўнғир тусли  $NO_2$  га айланади:



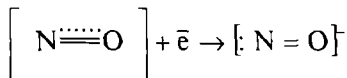
NO молекуласида тоқ электрон борлиги ва бу реакция вақтида азот атомидаги электрон жуфтларнинг яккаланмаслиги сабабли NO турли нитрозил комплексларда лиганд сифатида қатнашади. Масалан, бундай нитрозил комплекслар жумласига  $[Fe(NO)_4]$ ,  $[Fe(NO)_2(CO)_2]$  (тетраэдрик тузилишга эга),  $Co(CO)_3NO$ ,  $[Fe(NO)]SO_4$ ,  $[Fe(NO)_4]J_2$ ,  $[Fe(NO)_2NH]_2$ ,  $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$  ва бошқалар кирди.

Суяқ аммиакда NO ўзига актив металлдан электрон қўшиб олиб, оксидловчи модда сифатида хизмат қилади. Масалан:

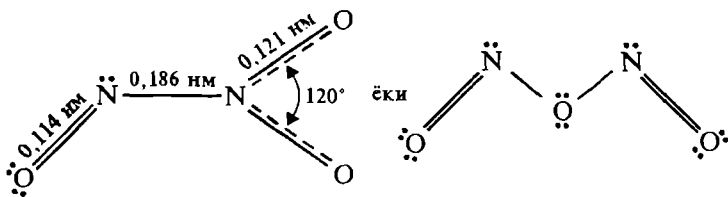




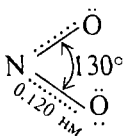
$\text{NO}^-$  ионнинг ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



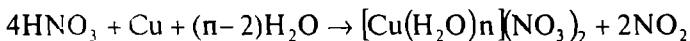
$\text{N}_2\text{O}_3$  — азот(III) оксид — барқарорлиги кам бўлган зангори рангли қаттиқ жисм. Унинг таркибидаги азотнинг оксидланиш даражаси +3 га тенг. Унда электрон булут зичлиги электрманфийлиги катта элементга, яъни кислород томон силжиган бўлади.  $\text{N}_2\text{O}_3$  нинг электрон тузилишларидан иккитасини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



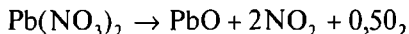
Азот(IV) оксид  $\text{NO}_2$  — қўнғир тусли заҳарли газ. Унда азотнинг оксидланиш даражаси +4 га тенг. Тузилиш формуласи:



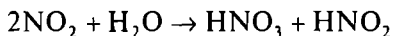
$\text{NO}_2$  ни олиш учун концентрланган нитрат кислотага мис ёки темир таъсир эттирилади:



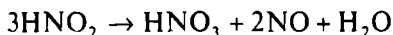
ёки қўрғошин нитратни термик парчаланиши орқали  $\text{NO}_2$  ни ҳосил қилиш мумкин:



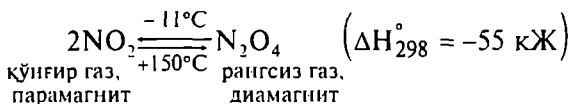
$\text{NO}_2$  сув билан реакцияга киришганида нитрат ва нитрит кислоталар ҳосил бўлади.



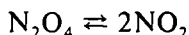
Лекин  $\text{HNO}_2$  беқарор бўлганлиги учун у парчаланadi:



$\text{NO}_2$  ҳатто буғ ҳолатда ҳам қисман димерланган бўлади:

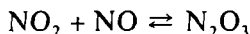


Қаттиқ ҳолатда  $\text{NO}_2$  батамом  $\text{N}_2\text{O}_4$  ўтади, суюқ ҳолатда қисман  $\text{N}_2\text{O}_4$  диссоциланади:



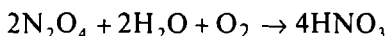
Температура  $-11^\circ\text{C}$  да 0,01 %  $\text{NO}_2$  ҳосил бўлади; система қўнғир тусга ўтади.

$\text{NO}_2$  билан  $\text{NO}$  стехиометрик миқдорларда ўзаро бири-киб  $\text{N}_2\text{O}_3$  ни ҳосил қилади:

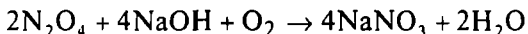


$\text{N}_2\text{O}_3$  фақат паст температуралардагина ( $-100^\circ\text{C}$  дан пастда) қаттиқ ҳолатда барқарор. Суюқ  $\text{N}_2\text{O}_4$  молекуласида  $\text{NO}^+$  ва  $\text{NO}_3^-$  ионлар мавжуд бўлганлиги сабабли  $(\text{NO})\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NO})\text{ClO}_4$ ,  $(\text{NO})_2\text{SeO}_4$  каби нитрозоний тузлари ҳосил қилинган.

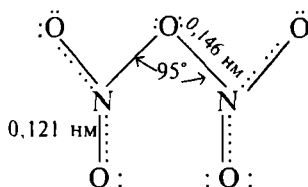
Суюқ  $\text{N}_2\text{O}_4$  га 5 мПа босимда ва  $75^\circ\text{C}$  да сув ва кислород таъсир эттирилса концентранланган нитрат кислота ҳосил бўлади:



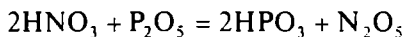
$\text{N}_2\text{O}_4$  ишқорий муҳитда (кислород иштирокида) нитратларга айланади:



**Азот(V) оксид  $\text{N}_2\text{O}_5$**  — барқарорлиги кам оқ кристалл модда. Унинг молекуляр структура формуласи (фақат газ ҳолатда) қуйидагича:



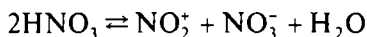
$N_2O_5$  ни ҳосил қилиш учун  $HNO_3$  га  $P_2O_5$  таъсир эттирилади:



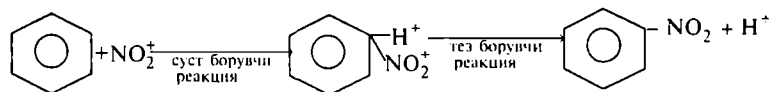
$N_2O_5$  — нитрат кислота ангидриди. У қаттиқ ҳолатда нитроний нитрат  $NO_2^+NO_3^-$  дан иборат.

**Нитроний катион.** Азот(IV) оксид  $NO_2$  ўзидан 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:

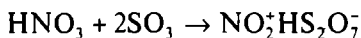
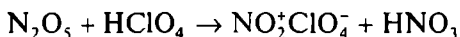
Аввал  $H_2SO_4$ ,  $CH_3NO_2$  ёки  $CH_3COOH$  да эриганда нитрат кислота диссоциланади:



Сўнгра нитроний катион иштирокида органик модда нитроланади:



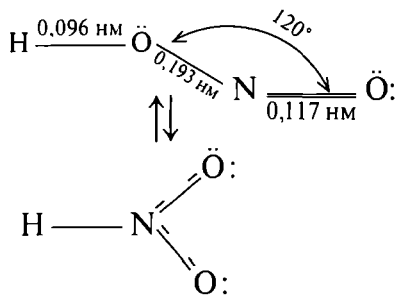
Нитроний тузларини тайёрлаш қийин эмас:



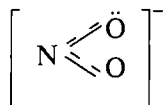
Нитроний тузлари барқарор моддалар жумласига киради. Лекин улар осонгина гидролизга йўлиқади.

### V.2.7. Нитрит кислота $HNO_2$

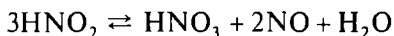
Суюлтирилган эритмалардагина мавжуд. Уни металл нитритларнинг сувдаги эритмасига бирор кислота қўшиш орқали олинади. Нитрит кислота жуда кучсиз кислоталар қаторига киради ( $K = 7 \cdot 10^{-4}$ ). Бу кислота учун иккита таутомер (структури изомерларининг бир-бирига ўтиб туриши) структура маълум:



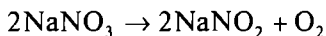
Нитрит ионида N атоми донорлик вазифасини бажаради:



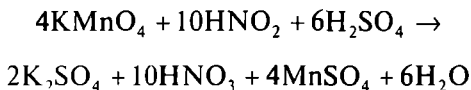
бу анион кўпгина координацион бирикмалар таркибида N ёки O атоми орқали боғланган ҳолатда бўлади. Нитрит ионидаги электронлар сони озондаги электронлар сонига тенг. Шунинг учун  $\text{HNO}_2$  беқарор. Нитрит кислота сувдаги эритмаларида ҳам барқарор эмас. У эритмада қуйидаги қайтар реакцияга мувофиқ парчаланиб туради:



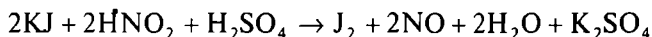
Ишқорий металлларнинг нитритларини ҳосил қилиш учун ўша металлларнинг нитритлари қайтарувчилар (кўмир, темир) иштирокида қиздирилади:



Нитрат кислота кучли оксидловчиларни қайтариб, ўзи нитрат кислотага қадар оксидланади:

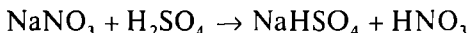


Лекин кучли қайтарувчилар таъсирида эса нитрит кислота қайтарилиб NO га айланади:



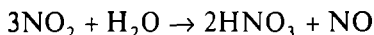
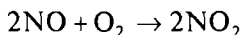
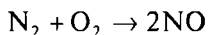
### V.2.8. Нитрат кислота $\text{HNO}_3$

XX асрнинг бошларига қадар нитрат кислота Чили селитрасига сульфат кислота таъсир эттириш йўли билан олинар эди:



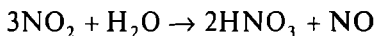
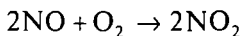
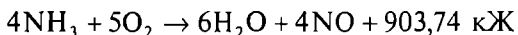
Ҳозирги вақтда бу усулдан ниҳоятда кам фойдаланилади.

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  $\text{NO}$  ни ҳосил қилади.  $\text{NO}$  ҳавода тез совитилганда ҳаво кислороди ва сув билан бирикиб нитрат кислотага айланади:

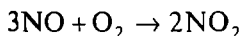


Агар азот оксидларидан иборат газлар аралашмаси кальций гидроксидга юттирилса, кальций нитрат (Норвегия селитраси) ҳосил бўлади. Ёй усулида электр энергия қўп сарф бўлади. Масалан, 1 кг кислота тайёрлаш учун 70 кВт энергия кетади. Шунинг учун бу усул кам қўлланилади.

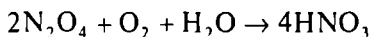
Ҳозирги вақтда саноатда нитрат кислота асосан аммиакни катализатор иштирокида оксидлаш йўли билан олинади. Аммиак билан ҳаво аралашмаси  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  да платинадан ясалган тўр (катализатор) орқали ўтказилганда  $\text{NO}$  ҳосил бўлади. Бу газ ҳаво кислороди билан дарҳол бирикиб  $\text{NO}_2$  га айланади. Азот(IV) оксид эса сув ва ҳаво кислороди билан ўзаро таъсирлашиб  $\text{HNO}_3$  ҳосил қилади:



Нитрат кислота ишлаб чиқаришда  $\text{NO}$  ни мумкин қадар тўла  $\text{HNO}_3$  га айлантириш ниҳоятда муҳим:

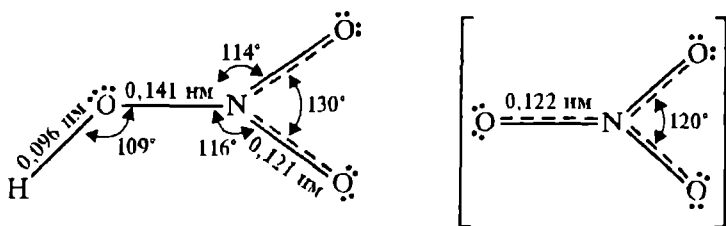


реакциясининг сушт бориши ва нитрат кислота концентрацияси ортган сайин  $\text{NO}_2$  нинг эрувчанлиги камайиши бу муаммони ҳал қилишни анча қийинлаштиради. Нитрат кислота ишлаб чиқариш заводларида  $\text{NO}_2$  дан кўпроқ фойдаланиш мақсадида кетма-кет жойлаштирилган катта ҳажмли бир неча ютувчи қурилмалардан фойдаланилади. Бу қурилмаларда ҳосил бўладиган нитрат кислота концентрацияси 50% га яқин бўлади. Босимни ошириш билан  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  реакция тезлиги ва  $\text{NO}_2$  нинг сувга ютилиши осонлашади. Босим 1 МПа га етганда ҳосил бўладиган нитрат кислота концентрацияси 65% гача кўтарилади. 5 МПа босим ва 70 °С да суюқ  $\text{N}_2\text{O}_4$  ва кислород сувда эритилса, 98% ли нитрат кислота ҳосил бўлади:

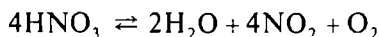


Бу усул «нитрат кислотанинг бевосита синтези» номи билан юритилади. Ҳосил қилинган нитрат кислота алюминийдан ясалган цистерналарда сақланади:

**Хоссалари.** Тоза нитрат кислота рангсиз суюқлик, зичлиги  $1,525 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  (15 °С да); унинг музлаш температураси 41,3 °С. 86 °С да қайнайди; сув билан исталган нисбатда аралашади. Таркибида 68%  $\text{HNO}_3$  бўлган нитрат кислота эритмаси ( $d = 1,4 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) ўз таркибини ўзгартирмай 120,5 °С да қайнайди.  $\text{HNO}_3$  ва ионининг структура формуласи:

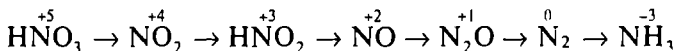


Концентрланган нитрат кислота (айниқса ёруғлик таъсирида) қисман парчланади:



Ҳосил бўладиган азот(IV) оксид кислотани қўнғир рангга бўяйди. Ўзида  $\text{NO}_2$  ни эритган нитрат кислота **тутовчи 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  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  ва  $\text{NH}_3$  лар ҳосил бўлиши мумкин. Бу ўзгаришларнинг схематик ифодаси қуйидагича:

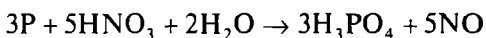
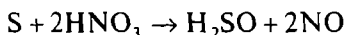


Нитрат кислотанинг қандай оксидланиш даражасига қадар қайтарилиши унинг концентрациясига ва қайтарувчи модда активлигига боғлиқ.

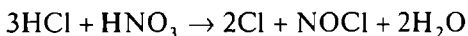
Масалан, концентрланган нитрат кислотада кўрғошин ва қалай эриганда  $\text{NO}_2$  ажралиб чиқади, кумуш эриганда эса  $\text{NO}$  билан  $\text{NO}_2$  аралашмаси ҳосил бўлади. Суюлтирилган нитрат кислота мисга ва темирга таъсир эттирилганда  $\text{NO}$  гази ажралиб чиқади.

Нитрат кислота рухга таъсир этганда кислотанинг концентрациясига қараб,  $\text{N}_2\text{O}$  ёки  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ҳосил бўлади (охирги ҳолда аммиак ортиқча  $\text{HNO}_3$  билан бирикиб  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ҳосил қилади).

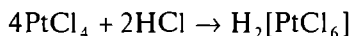
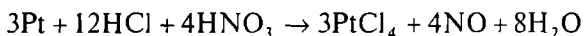
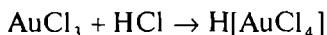
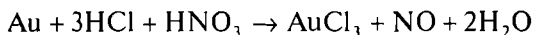
Концентрланган нитрат кислотага солиб қиздирилган олтингугурт сульфат кислотага, фосфор фосфат кислотага, кўмир эса карбонат ангидридга айланади:



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.

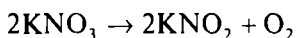


Бу аралашма ниҳоятда кучли оксидловчи бўлгани учун ўзида олтин ва платинани эритади:

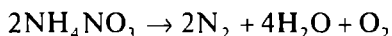
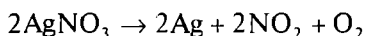
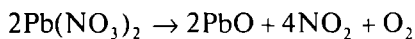


Концентрланган нитрат кислота органик моддаларга таъсир этганда органик моддалар ё оксидланади, ёки нитроланади. Бензол нитроланса, унинг таркибидаги I водороднинг ўрнига битта нитрогруппа бирикиб нитробензол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  ҳосил бўлади.

Нитрат кислота тузларининг кўпчилиги оқ кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди. Ишқорий металлларнинг нитратлари оҳиста қиздирилганда парчаланмай суюқланади. Лекин улар суюқланиш температураларидан юқорида қиздирилганда парчланади:



Бошқа металлларнинг нитратлари эса суюқланиш температурасига етмасдан парчланиб кетади. Металл нитратларининг парчланиши 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 парчланади. 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

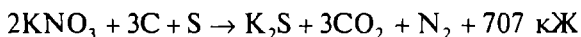


оксидлари мустақамлик жиҳатидан бир-биридан кескин фарқ қилади.

$\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  лар **селитралар** деб аталади. Улар сувда эриганида металл ва нитрат ионга диссоциланади.

**Нитрат кислотанинг саноатда ишлатилиши** унинг оксидланиш ва нитролаш хоссаларига асосланади. Бундан ташқари нитрат кислота нитратлар, минерал ўғитлар, айниқса аммиакли селитра олишда жуда кўп ишлатилади.

Нитрат кислота тузлари саноат ва халқ хўжалигининг турли соҳалари учун ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Масалан, калий нитрат ўғит сифатида ишлатилишдан ташқари ундан қора порох тайёрланади. Қора порох таркибида 68%  $\text{KNO}_3$ , 15% S ва 17% C бўлади. Қора порох ёнганда:



кўп миқдорда газлар аралашмаси ажралиб чиқади. Аммоний нитрат иссиқлик таъсирида парчаланганда ҳам катта ҳажмда газлар ( $\text{O}_2$  ва  $\text{N}_2$ ) 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%  $\text{N}_2$  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%  $\text{NH}_4\text{OH}$  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 бирик-малари тўпланади.

2. Тупроқда бўладиган азот бактериялар атмосфера азо-тини ўзлаштириб азотли бирикмаларга айлантириб тура-ди. Шу йўл билан ҳар гектар ерда 50 кг га қадар боғланган азот тўпланади.

3. Дуккакли ўсимликлар илдиэларининг тугунларида яшайдиган туганак бактериялари атмосфера азотини ўзлаш-тириб, мураккаб бирикмаларга айлантиради. Бунинг на-тижасида 1 гектар ерда 150 кг га қадар боғланган азот тўпла-нади.

Ҳар йили ердан олинадиган экин ҳосили билан ўрта ҳисобида 1 гектардан 0,8 кг дан 250 кг га қадар азот туп-роқдан 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. Элек-трон конфигурацияси  $KL3s^23p^3$ . Табиатда фосфор фақат яго-на 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 Гам-бурглик савдогар ва алхимёгар Бранд худди Башир ишла-ган усулда, яъни сийдикни буғлатишдан ҳосил бўлган қол-диқни 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 фос-форни суяқдан ажратиб олиш усулини кашф қилган.

Фосфорнинг энг муҳим минераллари фосфорит  $Ca_3(PO_4)_2$  ва апатитлар:  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$  — гид-роксил апатит,  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$  — фторли апа-тит ҳамда  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$  — хлорли апатит. Фтор-ли апатитда фторнинг ўрни қисман хлорга алмашина ола-ди. Апатит рудаси 30% га қадар  $P_2O_5$ , бойитилган рудада эса 40% гача  $P_2O_5$  бўлади. Фосфоритларнинг муҳим уюмла-ри Кола ярим оролида, Тунис, Марокаш, Флорида, Мар-казий 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. Ферсман 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 буғлари 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  $1,8 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ,  $44^\circ\text{C}$  да суюқланади,  $281^\circ\text{C}$  да 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 металлар билан бевосита бирикади. Қиздирилганда фосфор платина билан ҳам бирикади. Оқ фосфор жуда заҳарли. У жуда секинлик билан қизил фосфорга айланади, бу жараёнда **ўзгариш иссиқлиги** ажралиб чиқади:

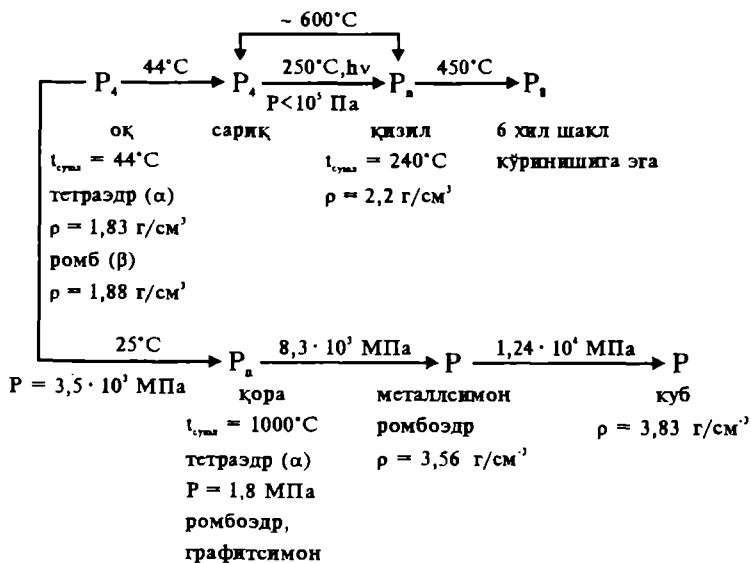
$$P_{\text{оқ}} \rightleftharpoons P_{\text{қизил}} + 16,7 \text{ кЖ}$$

$800^\circ\text{C}$  дан пастда фосфор буғлари асосан  $P_4$  таркибли молекулалардан иборат. Тетраэдрик оқ фосфор —  $76,9^\circ\text{C}$  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 ўткази-лади, оқ ва қизил фосфор эса ток ўтказмайди. Куйида фосфорнинг аллотропик ҳолат-лари келтирилган:



**Кимёвий хоссалари.** Фосфор актив металлмас. У V группанинг  $p$ -элементлари қаторига ки-ради. Бинобарин,  $p$ -орбиталлар қатнашиши билан амалга ошадиган боғланишлар ҳосил бўлганда фосфор азотга ўхшаш хоссалар намо-

ён қилади, лекин  $d$ -орбиталлар қатнашганда эса фосфор билан азотнинг кимёвий хоссалари орасида анча тафовут вужудга 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,  $\text{PH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}[\text{PF}_6]$ .

Фосфорнинг оксидланиш даражаси -3 га тенг бўлган бирикмалари бирмунча бсқарор ҳисобланади. Бу жиҳатдан фосфор азотдан кескин фарқ қилади.

Фосфор атомида учта тоқ электронли орбиталлар ( $3p^3$ ) борлиги сабали, фосфор атомлари ўзара бирикиб, бир неча атомдан иборат заррачалар ҳосил қилади.

Юқори температура  $\sim 1000^\circ\text{C}$  да фосфор буғлари асосан

$\text{P}_2$  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  $\text{P}_4$  молекулалардан тузилган бўлади.

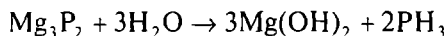
Қизил ва қора фосфорлар эса  $\text{P}_4$  молекулаларининг полимерларидан тузилган. Оқ фосфорнинг кимёвий жиҳатдан активлиги қизил фосфорникидан юқори туради. Кукун ҳолатдаги оқ фосфор ҳавода ҳатто одатдаги температурада ўт олиб кетади. Йирик бўлак ҳолатдаги оқ фосфор ҳавода  $40^\circ\text{C}$  атрофида 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 шуълаланади, чунки унинг сиртида жуда оз миқдорда ажралиб турадиган буғлар ҳавода ёруғлик чиқариб ёниб туради. Фосфор қиздирилганда металларни оксидлайди.

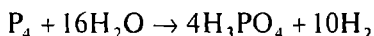
Иккинчи гурппадаги *s*-элементларнинг фосфидлари  $\text{Э}_3\text{P}_2$  таркибга эга. Улардаги кимёвий боғланиш ион-ковалент хусусиятга эга бўлади. Бу бирикмалар **тузсимон фосфидлардир**. Улар сув билан таъсирлашганда гидролизга учрайди:



I гурппанинг *s*-элементлар фосфидлари  $\text{Э}_3\text{P}$  ва  $\text{Э}_2\text{P}$  таркибли бўлиб, улар сув ва кислоталар таъсиридан парчаланadi.

Катта даврларнинг *d*-элементлари  $\text{ЭP}$ ,  $\text{Э}_2\text{P}$ ,  $\text{Э}_3\text{P}$  таркибли фосфидлар ҳосил қилади. Бу фосфидлар **металлсимон фосфидлардир**. Улар электр токини ўтказадиган кимёвий инерт моддалар ҳисобланади. Улар яримўтказгич хоссаларига эга.

Фосфор буглари фақат  $600^\circ\text{C}$  га яқин температурада сув буғи билан қуйидагича реакцияга киришади:

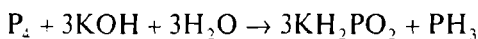


Фосфор водород билан бевосита бирикмайди. Шунинг учун фосфор гидридлари билвосита йўллар билан олинади.

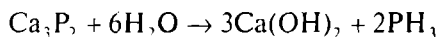
### V.3.2. Фосфорнинг водородли бирикмалари

Фосфорнинг учта гидриди маълум. Фосфин  $\text{PH}_3$  — газ, дифосфин  $\text{P}_2\text{H}_4$  — суюқлик ва  $\text{P}_2\text{H}$  ёки  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  — қаттиқ моддалардир.

Газсимон фосфин  $\text{PH}_3$  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» олиниши керак эди. Лекин унинг тажрибасида сасиган балиқ ҳидли газ ҳосил бўлди. Жан-Жандр бу газ билан  $\text{H}_2\text{S}$  орасида маълум ўхшашлик борлигини кўп излади. Лекин ҳеч қандай ўхшашлик топилмади. Жан-Жандр бажарган тажриба ҳозир қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



$\text{PH}_3$  ни кальций фосфидга сув таъсир эттириш билан ҳам олиш мумкин:



Таркибида фосфор бўлган органик моддаларнинг қолдиқлари чириганда ҳам фосфорнинг водородли бирикмалари ҳосил бўлади. Балчикда ва эски қабрларда кечаси кўринадиган «чироқлар» фосфор гидридларининг ўз-ўзидан алангаланишидан келиб чиқади.

**Фосфин  $\text{PH}_3$**  — рангсиз, сасиган балиқ хидли жуда заҳарли газ. Унинг қайнаш температураси  $-85^\circ\text{C}$ ,  $-133^\circ\text{C}$  да суюқланади. Фосфинда P—H боғланиш энергияси  $322 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$  га тенг. Фосфин молекуласи пирамида шаклида бўлиб, H—P—H бурчаги  $98,7^\circ$  га тенг. Ниҳоятда тоза фосфин ўз-ўзича алангаланмайди; унинг таркибида жуда оз миқдорда  $\text{P}_2\text{H}_4$  ёки фосфор буғининг борлиги  $\text{PH}_3$  нинг ҳавода алангаланишини таъминлайди.  $\text{PH}_3$  ва  $\text{P}_2\text{H}_4$  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,  $\text{PH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{PH}_4\text{J}$ ). Фосфин кучли қайтарувчи ҳисобланади.

**Дифосфин  $\text{P}_2\text{H}_4$**  доимо газсимон фосфин билан бирга ҳосил бўлади. У рангсиз суюқлик,  $65^\circ\text{C}$  да қайнайди,  $-99^\circ\text{C}$  да қотади. Кислоталар билан реакцияга киришмайди. Дифосфин ўз-ўзича алангаланади. Узоқ вақт сақланса, ўзидан аста-секин  $\text{PH}_3$  чиқариб, қаттиқ фосфин  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  га айланади. Қаттиқ фосфин сувда ҳам органик эритувчиларда ҳам эрмайдиган сариқ рангли аморф кукун.

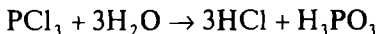
### V.3.3. Фосфорнинг галогенидлари

Фосфор галогенидлари ҳақидаги баъзи маълумотлар V.4-жадвалда келтирилган.

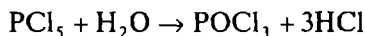
Фосфор хлор билан бевосита бирикиб  $\text{PCl}_3$  ни ҳосил қилади:



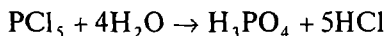
$\text{PCl}_3$  — ўткир ҳидли суюқлик,  $74,1^\circ\text{C}$  да қайнайди,  $-111,8^\circ\text{C}$  да қотеди. Сувда тўлиқ гидролизланади:



$\text{PCl}_5$  — беш хлорли фосфор  $\text{PCl}_3$  нинг мўл хлор билан бирикишидан ҳосил бўлади. Буғ ҳолатидаги  $\text{PCl}_5$  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.  $\text{PCl}_5$  нинг нитробензол, ацетонитрил каби қутбли эритувчилардаги эритмалари электр токини ўтказеди.  $\text{PCl}_5$  сув билан ўзаро таъсирлашиб иккита маҳсулот беради:



Бу реакцияда сув мўл миқдорда олинса фосфат кислота ҳосил бўлади:



V.4-жадвал

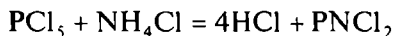
Баъзи фосфор галогенидларининг физик хоссалари

Формулasi	Агрегат ҳолати	Ранги	Қотиш температура-си, $^\circ\text{C}$	Қайнаш температура-си, $^\circ\text{C}$
$\text{PF}_3$	газ	рангсиз	$-151,5$	$101,2$
$\text{PF}_5$	газ	рангсиз	$-93,7$	$-81,5$
$\text{P}_2\text{Cl}_4$	суюқлик	рангсиз	$-28$	$+180$
$\text{PCl}_3$	суюқлик	рангсиз	$111,8$	$+74,1$
$\text{PCl}_5$	қаттиқ жисм	рангсиз	$167^\circ\text{C}$ да суб-лиматланади	—
$\text{PBr}_3$	суюқлик	рангсиз	$-40,5$	$+172,8$
$\text{PBr}_5$	қаттиқ жисм	сарик-қизғиш	$+100$	$+106^\circ$ дан юқорида парчаланади
$\text{P}_2\text{I}_4$	қаттиқ жисм	қизғиш-сарик	$+124,5$	
$\text{PI}_3$	қаттиқ жисм	қизил	$+61$	$200^\circ$ дан юқорида парчаланади
$\text{POF}_3$	газ	рангсиз	$-39,4$	$-39,8$
$\text{POCl}_3$	суюқлик	рангсиз	$1,3$	$+108,7$
$\text{POBr}_3$	қаттиқ жисм	рангсиз	$+56$	$+192$

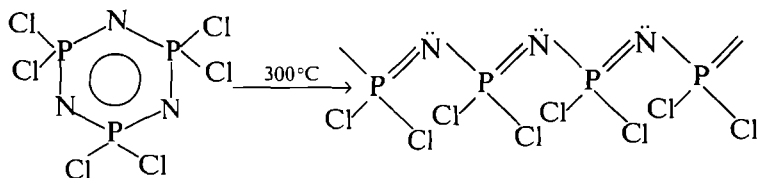


Шу сабабли  $\text{PCl}_5$  ни фосфат кислотанинг хлоранигидриди деб қараш мумкин.

Фосфор(V) хлорид юқори босим остида аммоний хлорид билан реакцияга киришганда **фосфонитрил хлорид** ҳосил бўлади:



Бу модда  $150^\circ\text{C}$  да ёпиқ занжирли тримерни ҳосил қилади, бу занжир  $300^\circ\text{C}$  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).

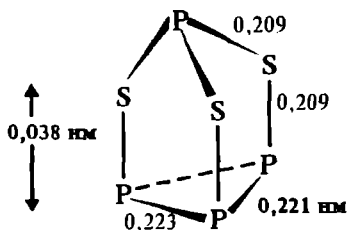
$\text{PCl}_5$  фосфат ангидрид билан реакцияга киришганда фосфат окси-хлорид  $\text{POCl}_3$  ҳосил бўлади.

$\text{PCl}_3$  ёруғликни кучли равишда синдирадиган, ҳавода тутаيدиган 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.

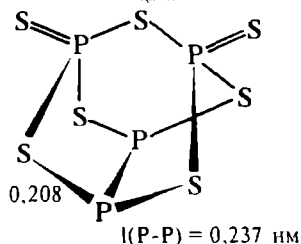
#### V.3.4. Фосфорнинг сульфидлари

Таркиби  $\text{P}_n\text{S}_m$  ( $n = 3,4$  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 кузатилган. Бошланғич моддаларнинг массалар нисбати 1:1 бўлганда  $\text{P}_4\text{S}_3$  ( $t_{\text{қотиши}} = 174,^\circ\text{C}$  ва  $t_{\text{қайни}} = 408^\circ\text{C}$ ) сариқ тусли,  $\text{CS}_2$  да жуда яхши эрийдиган кристалл модда бўлиб, унинг фазовий тузилиши қуйидагича:

$\text{P}_4\text{S}_3$  қўшимча миқдорда олтингурутни  $\text{CS}_2$  эритмасида



бириктириб  $P_4S_5$  ни ҳосил қилади.  $P_4S_7$  ҳам сариқ рангли кристалл ( $t_{қотиш} = 310\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{қайин} = 514\text{ }^\circ\text{C}$ ) унинг фазовий тузилиши:

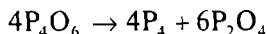


Таркиби  $P_4S_{10}$  ( $t_{қотиш} = 290\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{қайин} = 523\text{ }^\circ\text{C}$ ) бўлган маҳсулотнинг фазовий тузилиши  $P_4S_{10}$  никига ўхшаш, бу модда олтингургуртга фосфор қўшиб қиздириш йўли билан олинади. Булар «гургурт» чўпни тайёрлаш учун керак бўладиган аралашмаларга 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  $22\text{ }^\circ\text{C}$  да суюқланадиган рангсиз қаттиқ модда. У  $173,1\text{ }^\circ\text{C}$  да қайнайди. Бу модда  $200\text{ }^\circ\text{C}$  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<sup>-1</sup> га тенг. У фосфат кислота ангидридидир.

**Фосфор(IV) оксид**  $P_2O_4$ . Бу модда фосфор(III) оксиднинг 200 °С да парчаланишидан ҳосил бўлади:



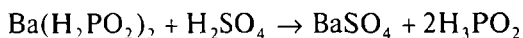
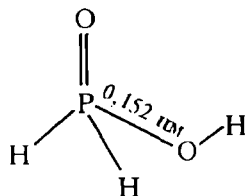
Бу оксиднинг молекуляр массаси асосида топилган формуласи  $P_4O_8$  билан ифодаланади. У сув билан реакцияга киришганда фосфат ва фосфит кислоталар ҳосил бўлади.

**Фосфор кислоталари.** Фосфорнинг бир неча хил кислоталари маълум. Улардан фақат 5 тасини қараб чиқамиз.

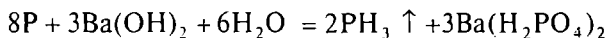
1. **Гипофосфит кислота**  $H_3PO_2$ . Унинг структура тузилиши қуйидаги расмда келтирилган.

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:

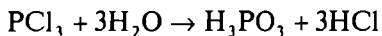


Барий гипофосфит эса оқ фосфорга барий гидроксид таъсир эттириб олинади:

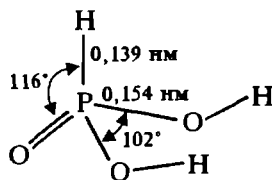


Тоза гипофосфит кислота оқ рангли кристалл модда, унинг зичлиги  $d = 1,49 \text{ г см}^{-3}$ , 26,5 °Сда суюқланади. Агар гипофосфит кислота 140 °С дан юқори температурада қиздирилса  $PH_3$ , қизил фосфор,  $H_3PO_4$  ва  $H_2$  дан иборат аралашма ҳосил бўлади. У бир асосли кислота, унинг диссоциланиш константаси  $K = 8,9 \cdot 10^{-2}$ , сувда яхши эрийди. Гипофосфит кислота кучли қайтарувчи модда ҳисобланади. У ниҳоятда заҳарли.

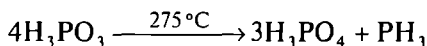
**Фосфит кислота**  $H_3PO_3$  фосфор(III) оксидга мос келувчи кислотади. Бу кислотани ҳосил қилиш учун фосфор(III) хлориднинг гидролизидан фойдаланилади:



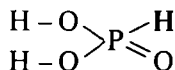
Фосфит кислота 70,1 °С да суюқланидиган рангсиз кристалл модда:



Фосфит кислота кучсиз кислоталар қаторига киради, у қайтарувчи хоссага эга.  $\text{H}_3\text{PO}_3$  қиздирилганда парчаланиб ортофосфат кислота ва фосфин ҳосил қилади:



Фосфит кислота молекуласи таркибида учта водород атоми бўлишига қарамай, бу кислота **икки асосли** кислотадир.

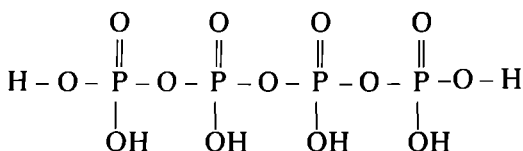


Унинг тузлари — **фосфитлар** сувда ёмон эрийдиган рангсиз моддалардир. Фақат натрий, калий ва кальций фосфитлар сувда яхши эрийди.

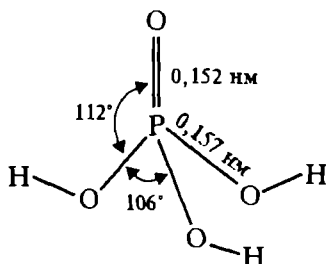
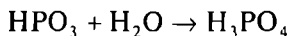
Фосфит кислотанинг пероксо шакли  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$  ва полимер меташакли  $(\text{HPO}_3)_n$  лар ҳам мавжуд.

### V.3.6. Фосфат кислоталар

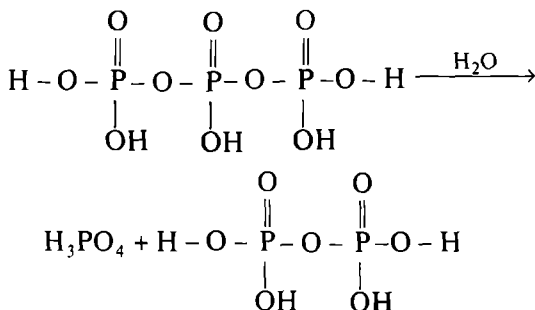
Фосфат ангидрид ва сувнинг ўзаро реакцияси иссиқлик ажралиб чиқиши билан шиддатли боради. Сувга  $\text{P}_2\text{O}_5$  солинганда сув лойқаланади, чунки бу вақтда сувда ёмон эрийдиган метафосфат кислотанинг тетрамери — тетраполифосфат кислотаси  $[(\text{HPO}_3)_4]$  ҳосил бўлади:



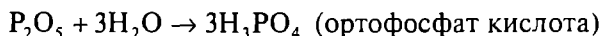
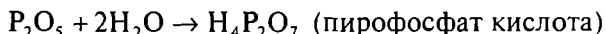
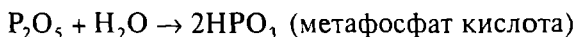
Агар яна сув қўшиб қайнатилса, гидратация жараёни давом этиб, сувда яхши эрийдиган **ортофосфат** кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  га айланади:



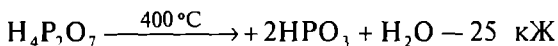
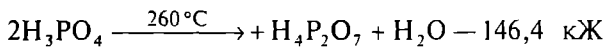
Оралиқ маҳсулотлар сифатида триметафосфат ва диметафосфат кислоталар ҳосил бўлади:



Бир молекула  $\text{P}_2\text{O}_5$  билан неча молекула сув бириктишига қараб уч хил кислота олиниши мумкин. Бу реакцияларни схематик равишда қуйидагича ёзиш мумкин:

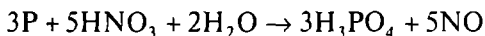


Булар орасида энг муҳими ортофосфат кислотадир. Уни кўпинча фосфат кислота деб ҳам аталади. Фосфат кислота  $42^\circ\text{C}$  да суюқланадиган, ҳаво намини ютиб, ёйилиб кетадиган қаттиқ модда. Унинг зичлиги  $d = 1,88 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Саноатда ишлаб чиқариладиган фосфат кислота қовушқоқ суюқлик.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  қиздирилса, кислотадан сув чиқиб кетиб, аввал пирофосфат кислота, кейин метафосфат кислота ҳосил бўлади:

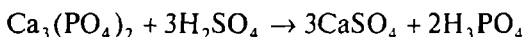


Аксинча, метафосфат кислотага сув қўшиб қайнатилганда ортофосфат кислота олинади.

Лабораторияда фосфат кислота олиш учун эркин ҳолатдаги фосфор 32% ли нитрат кислотада эритилади:



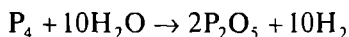
Техникада фосфат кислота **экстракцион** ва **термик** усуллар билан олинади. Экстракцион усул майдаланган ва озроқ фосфат кислота қўшилган табиий фосфоритни сульфат кислотада эритишдан иборат:



Ҳосил бўлган фосфат кислота филтратга ўтади. Уни чўкмадан филтрлаб олинади. Термик сулда эса, аввал, электр печларда фосфоритдан эркин фосфор олинади, сўнгра уни куйдириб фосфор(V) оксид ҳосил қилинади. Бу модлага сув таъсир эттириб уни  $\text{H}_3\text{PO}_4$  га айлантирилади.

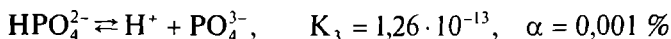
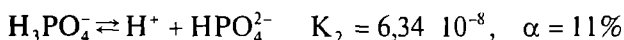
Термик усулда олинган фосфат кислота тозалиги ва концентрациясининг юқорилиги билан экстракция усулида олинган кислотадан анча юқори туради.

Фосфат кислота олишнинг келгусида ривож топадиган усули фосфор буғларини катализаторлар иштирокида сув билан оксидлашдир:



Ҳосил бўлган  $\text{P}_2\text{O}_5$  ортиқча сув буғи билан бирикиб  $\text{H}_3\text{PO}_4$  га айланали, водород эса саноатнинг тегишли соҳаларига юборилади.

Ортофосфат кислота уч асосли кислота бўлиб, унинг диссоциланиш константалари ва даражалари ( $C = 0,1 \text{ н}$ ) куйида келтирилган:



Фосфат кислота уч хил туз ҳосил қилади. Масалан,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  — калий дигидрофосфат (ёки бирламчи фосфат);  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  — калий гидрофосфат (ёки иккиламчи фосфат);  $\text{K}_3\text{PO}_4$  — 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 (рух, кўрғошин ва мис пирофосфатларидан ташқари) сувда ёмон эрийди. Пирофосфат кислота ортофосфат кислотанинг конденсатланиш маҳсулотидир. Ортофосфат кислота конденсатланганида **полифосфат кислоталар** ҳам ҳосил бўлади.

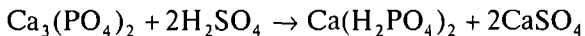
**Метафосфат кислоталар** — орто ёки пирофосфат кислотани қиздириш орқали олинади. У қовушқоқ суюқлик. Унинг тузлари метафосфатлар, масалан, натрий гексаметафосфат  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  «қаттиқ» сувларни юмшатишда ишлатилади.

### Ҳ.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  $\text{P}_2\text{O}_5$  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  $\text{P}_2\text{O}_5$  бўлади (Қора Тоғ фосфоритдан олинадиган суперфосфатда 14%  $\text{P}_2\text{O}_5$  бўлади). Суперфосфат таркибидаги  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  сувда яхши эриши туфайли ўсимликлар уни яхши ўзлаштиради.

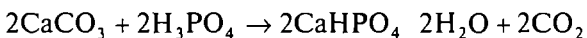
Кукунсимон оддий суперфосфат сақлаб қўйилганда нам тортиб йирик бўлакчаларга айланиб қолади. Бу эса уни машиналар ёрдамида тупроққа сочишни анча қийинлаштиради. Шу сабабли бу ўғит ёпишиб қолмайдиган дондор шаклда ишлаб чиқарилмоқда. Бундан ташқари, суперфосфатга аммиак ёки карбамид  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  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%  $\text{P}_2\text{O}_5$  бўлади. Қўш суперфосфат табиий фосфоритга концентрланган 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 оҳақтошнинг 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%  $\text{P}_2\text{O}_5$  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  $\text{P}_2\text{O}_5$  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%  $\text{P}_2\text{O}_5$  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%  $\text{P}_2\text{O}_5$  ва 16%  $\text{K}_2\text{O}$  бўлади.

Ўсимликларнинг яхши ривожланиши учун одатдаги ўғитлар таркибига қиравдиган 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 Мо, В, Си нинг бўлиши фотосинтезни кучайтириб, ўсимликнинг ривожланишига ижобий таъсир кўрсатади.

Металлургия саноатининг чиқитлари (қуйиндилари) ерга солинганда улар тупроқ учун мисли, рухли, кобальтли ва молибденли микроўғитлар вазифасини бажаради. Баъзан бу элементларниг тузларидан ҳам микроўғитлар сифатида фойдаланилади.

#### В.4. МИШЬЯК

Белгиси — As.  $Z = 33$ , электрон конфигурациси KLM  $4s^24p^3$ . Табиий мишьякнинг фақат битта изотоп  $^{75}\text{As}$  бор.

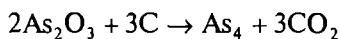
Мишьякнинг бир неча радиоактив изотоплари олинган бўлиб, улардан  $^{75}\text{As}$  (ярим емирилиш даври 26,8 кун) нишонли атом сифатида ишлатилади.

Мишьякнинг  $\text{As}_2\text{S}_3$  ва  $\text{As}_4\text{S}_4$  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** —  $\text{FeAsS}$ , **мишьяк пирити**  $\text{FeAs}_2$ , **реальгар** —  $\text{As}_4\text{S}_4$ , **аурипигмент** —  $\text{As}_2\text{S}_3$  лар киради.

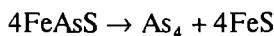
Оқар сувда ҳам жуда оз миқдорда мишьяк бирикмалари бўлади.

Мишьяк минераллари Швецияда, Норвегияда, Россия ва бошқа МДХ да (Шарқий Сибирь, Ўзбекистон) ва бошқа мамлакатларда учрайди.

**Олиниши.** Мишьяк минералларидан ва полиметалл сульфид рудалардан аввал  $\text{As}_2\text{O}_3$  ҳосил қилинади; сўнгра уни кокс билан қайтарилади:



Ундан ташқари арсинопиритни 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 заҳарлайди. 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:

$\alpha$ -мишьяк ёки кулранг металлсимон мишьяк, унинг зичлиги  $5,7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Электр токини ёмон ўтказида, мўрт, сублимацияланади.  $633^\circ\text{C}$  да буг босими  $101,325 \text{ кПа}$ ,  $817^\circ\text{C}$

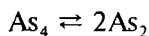
да 3,6 мПа босимда суюқланади. Кулранг мишьяк ярим-ўтказгич хоссаларини намоён қилади.

$\beta$ -мишьяк қора рангли аморф модда, унинг зичлиги  $4,7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

$\gamma$ -мишьяк сариқ тусли модда, унинг зичлиги  $2,08 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ; бу модда худди оқ фосфорга ўхшаб, мишьяк буғлари тез совиганда ҳосил бўлади. Сариқ мишьяк  $285^\circ\text{C}$  ёки ёруғлик таъсирида кулранг мишьякка айланади. Қора мишьяк қора фосфор каби кристалланади.

Мишьякнинг атом радиуси  $0,148 \text{ нм}$ . Ковалент атом радиуси  $0,121 \text{ нм}$ .  $\text{As}^{3-}$  ион радиуси  $0,092 \text{ нм}$  бўлиб,  $\text{As}^{5-}$  нинг радиуси  $0,047 \text{ нм}$  дир. Мишьякнинг ионланиш потенциали  $J_1 = 9,81 \text{ эВ}$ .

Мишьяк молекулалари буғ ҳолатида  $\text{As}_4$  дан иборат. Юқори температурада мишьяк буғи молекулалари икки атомлидир, чунки у диссоциаланади:

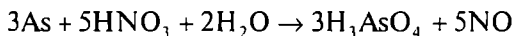


$800^\circ\text{C}$  дан юқорида мишьяк бир атомли молекулалардан иборат. Мишьяк буғи саримсоқ ҳидини эслатади.

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  $E^\circ = 0,3 \text{ В}$ . Мишьяк ўз бирикмаларида  $+3$ ,  $+5$ ,  $-3$  га тенг оксидланиш даражасини намоён қилади.

Мишьяк концентранган нитрат кислота билан худди металлмаслар каби реакцияга киришади:

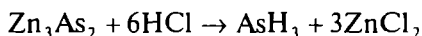


Умуман, мишьякда амфотер хосса мавжуд, лекин металлмаслик хоссалар устун туради.

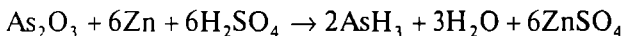
#### V.4.2. Мишьякнинг водородли бирикмалари

Мишьякнинг  $\text{AsH}_3$  ва  $\text{As}_2\text{H}_4$  таркибли гидридлари маълум.

**Арсин**  $\text{AsH}_3$  металл арсенидларга  $\text{HCl}$  таъсир эттириб олинади:



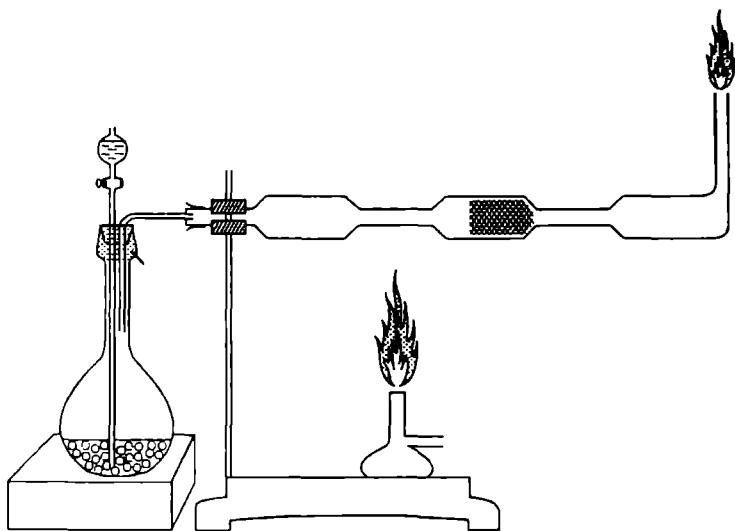
Ундан ташқари мишьяк бирикмаларига атомлар водород таъсир этганида ҳам  $\text{AsH}_3$  ҳосил бўлади:



Арсин рангсиз газ, ниҳоятда заҳарли,  $-113,5^\circ\text{C}$  да музлайди ва  $-55^\circ\text{C}$  да қайнайди. У  $230^\circ\text{C}$  да парчаланеди. Арсин эндотермик модда. У фосфинга нисбатан беқарор.  $\text{AsH}_3$  кучли қайтарувчи. У сув ва кислоталар билан реакцияга киришмайди,  $\text{NH}_3$  ва  $\text{PH}_3$  лар бундай реакцияларга киришар эди.

Арсиннинг осон ҳосил бўлиши ва тез парчаланишидан фойдаланиб, бирор модда таркибида мишьяк борлигини **Марш усулида** аниқлаш мумкин. Бунинг учун икки оғизли шиша колбага тоза рух метали ва мишьяк борлиги синаладиган модда солинади, колбага ўрнатилган томизгич воронкага  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ёки  $\text{HCl}$  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 мишьяк бирикмасини қайтаради ва  $\text{AsH}_3$  ҳосил қилади. Бу газ ортиқча водород билан бирга кальций хлоридли найдан ўтиб сўпоқ



V.5-расм. Жуда оз миқдорда мишьяк бирикмаларини тутган намунани анализ қилиш ускунаси.

найга 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 мишь-як сўпоқ найнинг ички деворининг совуқ қисмида қора ранг (мишь-як кўзгуси)ли доғ шаклида ёпишиб қолади.

Мишь-якнинг 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. Мишь-якнинг галогенли бирикмалари

Мишь-якнинг галогенли бирикмаларидан энг муҳими оқ рангли мишь-як(III) хлорид мишь-якнинг хлор атмосферасида ёнишидан ҳосил бўлади.

Мишь-якнинг галогенли бирикмаларининг баъзи физик хоссалари қуйидаги жадвалда келтирилган:

Формуласи	Агрегат ҳолати	Ранги	Суюқланиш температураси, $^\circ C$	Қайнаш температураси, $^\circ C$	$\Delta H_{298}^\circ$ кЖ моль $^{-1}$
$AsF_5$	газ	рангсиз	-78,9	-5,94	1236,7
$AsF_3$	суюқлик	рангсиз	-5,95	+57	957,0
$AsCl_3$	қаттиқ	рангсиз	-79,8	-53,2	—
$AsCl_3$	суюқлик	рангсиз	-16	+130	315,5
$AsBr_3$	қаттиқ	рангсиз	+31,2	+221	199,0
$AsI_3$	қаттиқ	қизил	+142	+414	64,8

$AsCl_3$  — гигроскопик, осон буғланувчан, рангсиз захарли суюқлик; баъзи анорганик моддалар учун эритувчи сифатида ишлатилади.

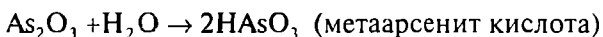
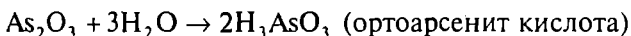
Мишь-якнинг барча галогенидлари сувда гидролизланади, улар  $NH_3$ ,  $SiCl_4$  каби моддаларни ўзига қўшиб олиш қобилиятига эга.

#### V.4.4. Мишьякнинг кислородли бирикмалари

Улар учта:  $As_2O_3$ ,  $As_2O_5$  ва  $As_2O_4$

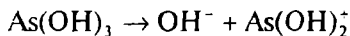
**Арсенит ангидрид**  $As_2O_3$  ёки «оқ мишьяк» соф мишьяк ёнганда ва таркибда мишьяк бўлган рудалар куйдирилганда ҳосил бўлади.  $800\text{ }^\circ\text{C}$  дан паст температурада оқ мишьяк  $As_4O_6$  таркибга эга. У жуда заҳарли модда;  $d = 3,68\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Қиздирилганда суюқланмай буғланиб (сублимацияланиб) кетади.

$As_2O_3$  сувда эриб орто- ва мета- арсенит кислоталарни ҳосил қилади.

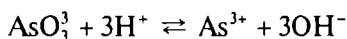


Бу икки кислота ниҳоятда кучсиз кислоталар жумласига киради.

Арсенит кислота ҳам амфотер хоссаларини намоён қилади. Унинг эритмада диссоциланишини қуйидагича ёзиш мумкин:



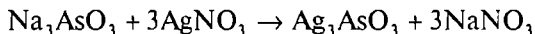
Унинг кислота тарзида диссоциланиш константаси  $K = 4 \cdot 10^{-10}$  бўлса, асос тарзидаги диссоциланиш константаси  $K = 1 \cdot 10^{-14}$  дир. Агар  $H_3AsO_3$  асосан учинчи босқич билан диссоциланади деб фараз қилсак, эритмадаги ионлар орасида қуйидаги мувозанат қарор топади:



Эритмада водород ионларининг концентрацияси ошганда бу мувозанат ўнгга,  $OH^-$  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):

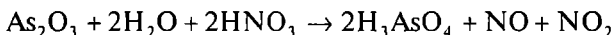
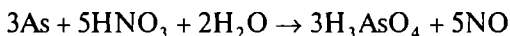


$\text{H}_3\text{AsO}_3$  ишқорий муҳитда кучли, кислотали муҳитда кучсиз қайтарувчидир.

**Мишьяк(V) оксид** ёки **арсенат ангидрид**  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Бу модда мишьякнинг ҳавода ёнишидан ҳосил бўлмайди. Уни олиш учун арсенат кислотани қиздириб, таркибидаги сув йўқотилади:

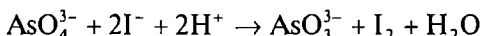


Арсенат кислотанинг ўзини эса мишьякни нитрат кислотада эритиш ёки арсенит ангидридни нейтрал шароитда оксидлаш орқали олинади:



Мишьяк(V) оксид рангсиз аморф модда,  $d = 4,086 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . У  $315^\circ\text{C}$  да  $\text{As}_2\text{O}_3$  билан  $\text{O}_2$  га ажралади. Сувда яхши эрийди (100 г сувда  $16^\circ\text{C}$  да 150 г эрийди). Бу ангидридга уч кислота мувофиқ келади. Улар орто- мета- ва пиро-кислоталардир.

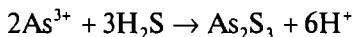
**Орто-арсенат кислота**  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ўртача кучга эга бўлган уч негизли кислотади. Унинг учун  $K_1 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-7}$  ва  $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$ . Орто-арсенат кислота кислотали муҳитда оксидловчи хоссаларини намоён қилади, масалан  $\text{KI}$  ни  $\text{I}_2$  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

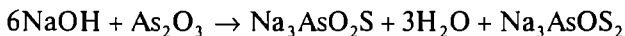
Мишьяк олтингугурт билан  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{As}_4\text{S}_4$  ҳосил қилади. Мишьяк(III) сульфид  $\text{As}^{+3}$  га эга эритма орқали кислотали муҳитда  $\text{H}_2\text{S}$  ўтказиш натижасида чўкма ҳолида ҳосил бўлади:



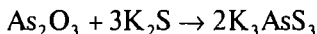
Чўктириб олинган мишьяк(III) сульфид сувда, кислота-ларда (ҳатто концентрланган HCl да) эритмаслиги сабаб-ли, бу модда заҳарсиздир. У 310 °C да суюқланади ва 707 °C да қайнайди(вакуумда). Мишьяк(III) сульфид буғлари As<sub>4</sub>S<sub>6</sub> таркибли димер молекулалардан иборат.



Мишьяк(III) сульфид ишқорий ва ишқорий-ер метал-ларнинг сульфидлари эритмасида яхши эрийди. Ишқор эритмаларида As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> эриганда AsO<sub>2</sub>S<sup>3-</sup> ва AsOS<sub>2</sub><sup>3-</sup> таркибли оксо- тиоарсенитлар ҳосил бўлади:

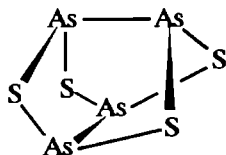


Ишқорий металлларнинг сульфидлари эритмаларида As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> тиоарсенитга айланади:



Тиоарсенитлар кислота таъсирида парчаланиб As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S ажратиб чиқаради.

**Реальгар As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>** табиатда қизғиш-қовоқ рангли монокли-ник кристаллар ҳолида учрайди. Уни мишьяк(III) оксид-ни олтингугурт билан қиздириш орқали ҳам олиш мум-кин. У 450 °C да парчаланмасдан буғланади:

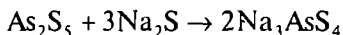


Реальгарнинг селитра билан аралашмаси оқ нур тарқатиб ёнади, шу сабабли реальгар мушакбозликда ишлатилади.

**Мишьяк (V) сульфид** As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (аслида As<sub>4</sub>S<sub>10</sub>) сариқ рангли қаттиқ модда. Кучсиз кислота қўшилган арсенатлар эритма-сига H<sub>2</sub>S гази юборилганда сариқ чўкма ҳолида ҳосил бўла-ди. Агар эритмада кислота кўп бўлса, беш валентли мишьяк қисман қайтарилиб уч валентли ҳолатга ўтиши мумкин. У ҳолда As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> билан As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> нинг аралаш чўкмаси ҳосил бўлади.



$As_2S_5$  қиздирилса,  $As_2S_3$  ва S га ажралади.  $As_2S_5$  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 суяқ қотишманинг сирт таранглиги ортиб сочма ўқ сферик шакли (шар) ҳолида ҳосил бўлади ва унинг қаттиқлиги ошади. Мишьякнинг баъзи металл 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 яримўтказгичлар техникасида кенг қўлланиладиган бўлди.

#### V.5. СУРЬМА

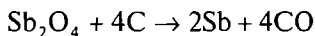
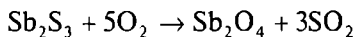
Белгиси — Sb. Z=51; электрон конфигурацияси KLM  $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2 5p^3$ ; табиий сурьма иккита барқарор изотопдан иборат: улардан бири  $^{121}\text{Sb}$  (57,25 %) ва иккинчиси  $^{123}\text{Sb}$  (42,75 %). Сурьманинг бир неча сунъий радиоактив изотоплари олинган бўлиб, улардан  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$  ва  $^{125}\text{Sb}$  муҳим аҳамиятга эга.

Сурьма инсониятга қадим замонлардан бери маълум. Шарқ мамлакатларида милoddан 3000 йиллар чамаси олдин сурьмадан турли идишлар тайёрланган. Сурьманинг табиий минерали — **сурьма ялтироғи** ( $Sb_2S_3$ ) қадим замонлардан бери пардоз воситаси бўлиб келган. «Сурьма» номи ҳам ана шундан келиб чиққан. Ундан ташқари сурьманинг баъзи бирикмалари дори-дармон сифатида ишлатилган. Алкимёгарлар сурьмани хомаки олтин билан қиздириб, олтинни бошқа металллардан тозалай олганлар. Шунинг учун алкимёгарлар сурьмани «металларни ейувчи бўри» деб атаганлар. Сурьманинг иккинчи номи «антимон» сўзининг келиб чиқиш тарихи қуйидагича: монах Василий Валентен 1604 йилда бетоб монахларни тузатиш мақсадида уларга сурьма бирикмаларини бериб кўрган; сурьма бирикмаларини истеъмол қилган монахлар тузалиш ўрнига ҳалок бўлганлар. Шундан кейин сурьма «монахларнинг душмани», яъни «антимон» деб аталган.

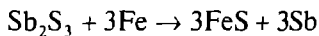
Сурьма бирикмалари қадим замонлардан бери маълум бўлганлиги сабабли унинг баъзи ҳосилалари учун эски номлари сақланиб келади. Масалан, унинг актив металллар билан ҳосил қилган бирикмалари  $\text{MeSb}$  ( $\text{Sb}$  нинг оксидланиш даражаси  $-3$ ) **антимонидлар** (улардан баъзилари —  $\text{AsSb}$ ,  $\text{GaSb}$ ,  $\text{InSb}$  лар яримўтказгич хоссалари муҳимдир), оксидланиш даражаси  $+3$  бўлган бирикмаларининг сувда гидролизланиш маҳсулотларида оксидланиш даражаси  $+1$  бўлган катиони —  $\text{SbO}^+$  ни тутган тузлари **антимониллар**, ва ниҳоят, сурьма кислотасининг тузларини эса **антимонатлар** деб аташ ҳозирги вақтларгача сақланиб келади.

Сурьманинг табиатда учрайдиган муҳим бирикмалари **сурьма ялтироғи**  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , **брейтгауптит**  $\text{NiSb}$ , **дискразит**  $\text{Ag}_2\text{Sb}$  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  $630,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , қайнаш температураси  $1635 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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.

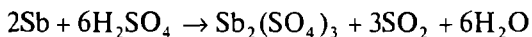
Сурьма одатдаги температурада ҳавода барқарор модда; лекин 500—600 °С гача қиздирилганда ёниб оқ рангли  $Sb_2O_3$  ҳосил қилади. Сурьма галогенлар билан  $SbCl_3$ ,  $SbBr_3$ ,  $SbI_3$ ,  $SbF_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $SbF_5$  ларни ҳосил қилади. Хлор тўлдирилган цилиндрга сурьма кукуни солинса, у одатдаги температурадаёқ хлорда ёниб кетади.

Сурьма олтингургурт 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 концентранган сульфат кислота билан қиздирилса, эриб кетади:



Концентранган ва суюлтирилган нитрат кислота сурьмани оксидлаб уч, ҳатто беш валентли ҳолатга ўтказиши:

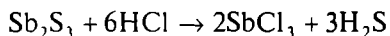


Сурьма ўз бирикмаларида +3 ва +5 оксидланиш даражаларини намоён қилади. Беш валентли сурьма бирикмалари кислотали муҳитда оксидловчи хоссаларига эга.

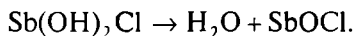
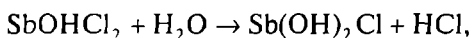
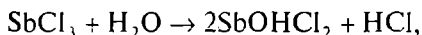
**Сурьманинг водородли бирикмаси. Сурьма гидриди  $SbH_3$**  (стибин) — рангсиз, бадбўй ва жуда заҳарли газ. Кучли қайтарувчи хоссаларига эга.  $SbH_3$  атомар водороднинг сурьма бирикмаларига таъсир қилишидан ҳосил бўлади. Ундан ташқари, сурьманинг магнийли қотишмасига кислоталар

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 кислотата 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 ( $\epsilon=33,2$ ) 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 қуроқларнинг стволени 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 кислотата эрувчан рангсиз суюқлик; у баъзи

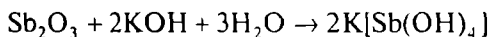
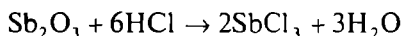
моддаларга ўзининг бир қисм хлорини бериб, уларни хлорлайди.  $\text{SbCl}_3$  ишқорий металлларнинг хлоридлари билан комплекслар (масалан  $\text{K}[\text{SbCl}_6]$ ) ҳосил қилади.

Сурьма (V) хлорид катализаторлик хоссаларига ҳам эга. Масалан, метан билан хлордан  $\text{CCl}_4$  олишда катализатор сифатида ишлатилади.

### V.5.2. Сурьманинг кислородли бирикмалари

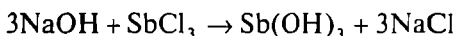
**Уч валентли сурьма оксиди ва гидроксиди.** Сурьма оксид(III)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (ёки  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ) сурьманинг ҳавода ёнишида ҳосил бўлади. У кўп жиҳатдан  $\text{Al}_2\text{O}_3$  га ўхшайди. Унинг куб ва ромб кўринишидаги иккита шакл ўзгариши маълум. Унинг куб шаклидаги структураси димер молекулалардан тузилган, ромб шаклидаги структураси полимер тузилишга эга.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  қиздирилганда  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  га айланади.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  сувда эримайдиган оқ тусли кукун,  $d = 5,2-5,3 \text{ г·см}^{-3}$ ;  $656^\circ\text{C}$  да суюқланади,  $1456^\circ\text{C}$  да қайнайди.

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  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  $\text{KSbO}_2$  кўринишда ёзилади.

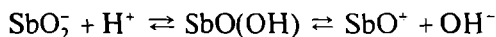
Сурма(III) гидроксид  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  сурьманинг сувда эрийдиган тузларига ишқор таъсир этишидан ҳосил бўлади:



Сурма(III) гидроксид ўздан бир қисм сув йўқотиб, антимонил гидроксидга айланади:

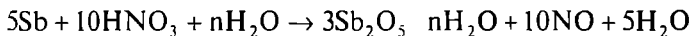


Антимонил гидроксид ҳам амфотер модда. У ҳам кислота, ҳам асос тарзида диссоциланади:

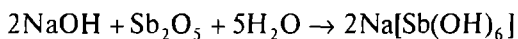
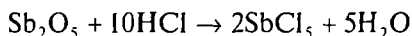


$\text{HSbO}_2$  — метастибит ёки метаантимонит кислота деб аталади.

**Сурьма(V) оксид**  $Sb_2O_5$ . Сурьмага концентранган 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.



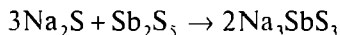
$Sb_2O_5$  куб тузилишга эга бўлган оч-сарик кристалл модда:  $d = 7,86 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ,  $357^\circ\text{C}$ га қадар барқарор, бундан юқори температурада парчаланиб  $Sb_2O_4$  га айланади. Бу модда таркибидаги сурьма атомини уч ва беш валентли деб тушунмоқ керак:  $Sb_2SbO_4$

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: **гексагидроксоантимонат кислота**  $H[Sb(OH)_6]$  — **ортоантимонат кислота** деб аталади. Бу кислота кучсиз кислоталар жумласига киради.  $K[Sb(OH)_6]$  — калий антимонатнинг сувдаги эритмаси натрий ионини 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.

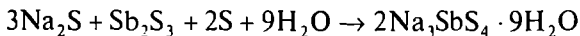
**Сурьма сульфидлари.** Сурьманинг иккита сульфиди бор:  $Sb_2O_3$  ва  $Sb_2O_5$ . Улар сувда ёмон эрийди.

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 олтингургурт аралашмаси сув билан реакцияга киритилади:



Ҳосил бўлган туз сульфат кислота таъсиридан парчала-  
ниб,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  ни ҳосил қилади.

## У.6. ВИСМУТ

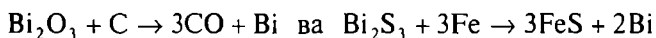
Белгиси —  $\text{Bi}$ ,  $Z=83$ . Барқарор изотопининг масса сони 209 (табиатдаги висмутнинг ҳаммаси шу изотопдан иборат).

Электрон конфигурацияси  $\text{KLMNO } 6s^26p^3$ . Висмут ва унинг бирикмалари Европада (XV аср) алкимёгарларга 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.

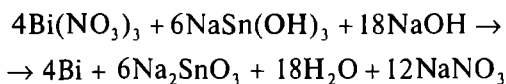
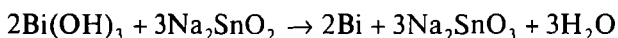
Висмут минералларидан энг муҳимлари  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  — **висмут ялтироғи** ва  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  — **висмут охрасидир**.

Висмут минераллари Боливия, Австралия ва МДҲ да (Шарқий Сибирь, Ўзбекистон ва Қозоғистонда кўрғошин рудаларига аралашган ҳолда) учрайди.

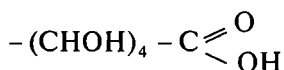
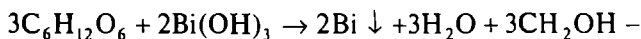
Висмут олиш учун унинг оксиди кўмир билан ёки сульфиди темир билан қайтариледи:



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 +  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ] қўшилади ва 1—2 минут қайнатиледи. Вақт ўтиши билан қора чўкма ҳосил бўлади. Реакция тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин:



**Хоссалари.** Висмут — мўрт, кўкимтир-қизил рангли металл.  $271^{\circ}\text{C}$  да суюқланади ва  $1559^{\circ}\text{C}$  да қайнайди; зичлиги  $9,8 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ; висмутнинг атом радиуси  $0,182 \text{ нм}$ .

Висмут электр токини ёмон ўтказида. 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 чўғ ҳолатига қадар қиздирилса, у ёниб висмут(III) оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  га ўтади. Висмут юқори температурада галогенлар ва олтингургурт билан бевосита бирикади. Висмут паст температурада суюқландиган қотишмалар олиш учун ишлатилади. Масалан,  $50\% \text{ Bi}$ ,  $25\% \text{ Pb}$ ,  $12,5\% \text{ Sn}$  ва  $12,5\% \text{ Cd}$  дан иборат Вуд қотишмаси  $60,5^{\circ}\text{C}$  да;  $50\% \text{ Bi}$ ,  $26,5\% \text{ Pb}$ ,  $13,5\% \text{ Sn}$  ва  $10\% \text{ Cd}$  дан иборат Липовиц қотишмаси  $70^{\circ}\text{C}$  да;  $50\% \text{ Bi}$ ,  $30\% \text{ Pb}$ , ва  $20\% \text{ Sn}$  дан иборат Розе қотишмаси  $91,6^{\circ}\text{C}$  да суюқланади. Булардан ташқари, висмутнинг яна  $39,5^{\circ}\text{C}$  да суюқландиган қотишмаси ( $36,4\% \text{ Bi}$ ,  $28\% \text{ Pb}$ ,  $5,6\% \text{ Cd}$  ва  $30\% \text{ Hg}$ ) ҳам бор.

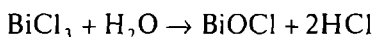
Висмут ўз бирикмаларида  $+3$ ,  $+5$ ,  $-3$  га тенг оксидланиш даражалар намоён қилади. Висмутда металллик хосса анча кучли ифодаланганлиги сабабли у  $\text{BiO}^+$  таркибли барқарор висмут ил оксикатионини ҳосил қилади. Бу катионнинг барча галогенидлари олинган (масалан,  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiOBr}$ ). Висмут гидрид  $\text{BiH}_3$  (в и с м у т и н) беқарор модда. Висмут гидрид магний билан висмут қотишмасига хлорид кислота таъсиридан ҳосил бўлади. Висмут гидриднинг парчаланишини худди  $\text{AsH}_3$  даги каби «кузгу» ҳосил бўлишидан аниқ кўриш мумкин (Марш усулини эсланг).

Висмут(III) оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  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  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  табиатда учрайди; висмут билан олтингургуртнинг ўзаро бевосита бирикишидан ҳосил бўлади. У яшил кристалл модда. Висмут(III) сульфид тиобирикмалар ҳосил қилмаслиги билан  $\text{As}_2\text{S}_3$  ва  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  дан фарқ қилади.



Сувда эрувчан висмут(III) тузлари гидролизланганда қийин эрувчан висмутнинг оксобирикмалари ҳосил бўлади;



Висмут(III) фторид — куб шаклидаги оқ кристалл модда  $d = 5,32 \text{ г·см}^{-3}$ ;  $725^\circ\text{C}$  да суюқланади, сувда жуда оз эрийди.

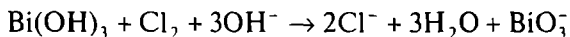
Висмут(III) хлорид — висмутни зар сувида эритиш билан олинади. У оқ рангли модда,  $232^\circ\text{C}$  да суюқланади ва  $447^\circ\text{C}$  да қайнайди, зичлиги  $4,6 \text{ г·см}^{-3}$ . Висмут(III) хлорид ҳаво нами таъсирида  $\text{BiOCl}$  га ўтади. Ишқорий металлларнинг хлоридлари билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади, масалан,  $\text{K}[\text{BiCl}_4]$ .

Висмут(III) бромид  $\text{BiBr}_3$  ўз хоссалари билан висмут(III) хлоридга ўхшайди; у  $217^\circ\text{C}$  да суюқланади ва  $460^\circ\text{C}$  да қайнайди ( $d = 5,6 \text{ г·см}^{-3}$ ).

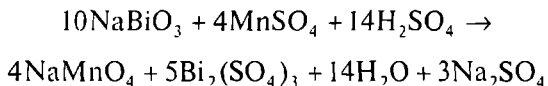
Висмут(III) йодид  $\text{BiI}_3$  тўқ жигарранг қаттиқ модда, ўз хоссалари билан висмут(III) хлоридни эслатади, лекин сувда эрийди. Унинг суюқланиш температураси  $500^\circ\text{C}$  га яқин ( $d = 5,8 \text{ г·см}^{-3}$ ). Фақат сув билан қайнатилганда  $\text{BiOI}$  га айланади.  $\text{BiI}_3$  нинг тўқ жигарранг бўлишига сабаб, катта радиусли йод ионига  $\text{Bi}^{3+}$  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 висмут нитрат  $\text{BiONO}_3$  пайдо бўлади.  $\text{BiONO}_3$  тиббиётда ошқозон касалликларини даволашда дори сифатида ишлатилади.

**Висмутнинг оксидланиш даражаси +5** бўлган бирикмалари оксидланиш даражаси +3 бўлган бирикмаларидан (кучли оксидловчилар таъсирида) ҳосил бўлади:



$\text{Bi}_2\text{O}_3$  оксидланганида ҳам висмут(V) бирикмалари ҳосил бўлади. Агар  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  натрий пероксид билан бирга суюқлантирилса,  $\text{NaBiO}_3$  ҳосил бўлади. Агар  $\text{NaBiO}_3$  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,  $\text{NaBiO}_3$  кислотали муҳитда  $\text{MnSO}_4$  ни оксидлаб  $\text{NaMnO}_4$  га ўтказди:



$\text{BiF}_5$  висмут (III) фторид га фтор таъсиридан ёки суяқ висмутни  $500^\circ\text{C}$  да қиздириб фтор юбориш натижа-сида ҳосил бўлади.

$\text{BiF}_5$   $550^\circ\text{C}$  да сублиматланади; у игнасимон рангсиз кристалл модда.  $\text{BiF}_5$  ишқорий металлларнинг фторидлари билан комплекслар ҳосил қилади, масалан,  $\text{K}[\text{BiF}_6]$ .

**Ишлатилиши.** Висмут металл ҳолида магнит майдони кучланишини ўлчайдиган асбоблар яшаш учун қўлланилади. Висмут ажойиб физик хоссалари (чунончи, паст температурада суяқланиши, сув, туз ва органик моддаларга қараганда иссиқни яхши ўтказиши, мустақамлиги, нейтронларни қамраб олиш учун кесма юзаси кагга 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 ( $\text{AsH}_3$ ) 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.

#### **V.7. ҚИШЛОҚ ХЎЖАЛИК ЗАРАРКУНАНДАЛАРИГА 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 ўсимликларга 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 қўрғошин арсенатлари,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , 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 хавfli бўлган микроорганизмлар ва замбуруғларга қарши ишлатиладиган моддалар: мис купроси  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , мис хлороксиди  $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , рух хромати  $\text{ZnCrO}_4$  (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 мышьяк тузлари аралашмаси ҳам ишлатилади.

**Зооцидлар** — кемирувчи (юмронқозиқ, сичқон, каламуш) ларга қарши кураш воситаларидир. Бундай хусусиятга эга бўлган моддалар: рух фосфида  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  ни қўшиб тайёрланган заҳарли озуқа. Бу модда кемирувчи ошқозонидаги хлорид кислота билан реакцияси натижасида кучли заҳар фосфин  $\text{PH}_3$  ҳосил қилади ва кемирувчи ҳалок бўлади.

**Гербицидлар** ёввойи ўсимликларга танлаб таъсир қиладиган заҳарли моддалардир. Анорганик моддалардан  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ , кальций цианамид  $\text{CaCN}_2$ ,  $\text{KOCN}$  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 зараркунадаларига 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 ТЎРТИНЧИ 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 кўпчилик бирикмаларида +4 га тенг оксидланиш даража намоён қилади.

Ge(OH)<sub>2</sub>, Sn(OH)<sub>2</sub> ва Pb(OH)<sub>2</sub> таркибли гидроксидлар амфотер бирикмалар бўлиб, уларнинг асос хоссалари Ge дан Pb га томон кучайиб боради. Ge (OH)<sub>2</sub> нинг эритмаларида кислота тарзида диссоциланиш кучлироқ ифодаланган бўлиб, Pb(OH)<sub>2</sub> 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<sup>-4</sup> — O боғланиш Э<sup>-2</sup> — O боғланишга қараганда анча мустақам. Демак, ўз таркибида Э<sup>+4</sup> — O — H группачасига эга бўлган моддалар кислота хоссаларини намоён қилмоғи лозим.

Тўрт валентли углерод гидроксиди H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (карбонат кислота) ниҳоятда кучсиз кислотадир. H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>[Ge(OH)<sub>6</sub>], H<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>], H<sub>2</sub>[Pb(OH)<sub>6</sub>] таркибли гидроксидлар янада кучсиз кислоталар ҳисобланади. Бу кислоталар ўз таркибидаги сувни чиқариб осонгина парчланади; лекин улар-

нинг тузлари анча барқарор моддалардир.  $\text{Ge}^{+4}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$  ва  $\text{Pb}^{+4}$  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 диагонал ўхшашлик мавжудлигига тўхталайлик. Чунончи,  $\text{Si}^{+4}$  ўз хоссалари билан  $\text{B}^{+3}$  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 айни 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.

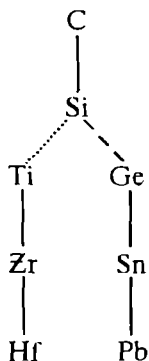
VI.1- жадвал

Тўртинчи группа бош группачаси элементларнинг баъзи хоссалари

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ер қобигидаги 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
$\text{Э}^{-1}$ нинг ион радиуси, нм	0.26	0.271	0.272	0,294	0,313
$\text{Э}^{-4}$ нинг ион радиуси, нм	0.015	0.041	0.053	0.071	0,084
Ионланиш потенциаллари, В					
$I_1 \quad \text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e}$	11.26	8.151	7.899	7,344	7,417
$I_2 \quad \text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + e$	24.382	16,342	15,934	14,632	15,032
$I_3 \quad \text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + \bar{e}$	47,883	33,53	34,21	30,502	31,981
$I_4 \quad \text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{4+} + \bar{e}$	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 <sup>-3</sup>	3,51	2,33	5,32	5,8	11,34
Қаттиқлиги, кг·мм <sup>-2</sup>	10 <sup>4</sup>	980	385	30,2	3,9
Таққ зонасининг кенглиги, эВ	5,2	1,21	0,78	0,08	—
$E^{\circ} (\text{Э}^{4+}/\text{Э}), \text{В}$	—	—	—	0,009	0,80
$E^{\circ} (\text{Э}_{\text{эригма}}^{2+}/\text{Э}), \text{В}$	—	—	0,2	-0,136	-0,126

Тўлиқ ва нотўлиқ ўхшашликлар қуйидаги  
схемада келтирилган:

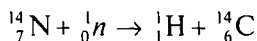
- тўлиқ ўхшаш элементлар,
- элементни тавсифловчи валентликдан  
ташқари барча валентликларда ўхшаш эле-  
ментлар,
- айнан характеристик валентликлар-  
да ўхшаш элементлар.



### VI.1.2. Углерод

Белгиси С. Z-6. Электрон конфигурация-  
си  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

Табийй углерод таркибидаги барқарор изо-  
топлари:  $^{12}_6\text{C}$  (98,89%),  $^{13}_6\text{C}$  (1,11%),  $^{14}_6\text{C}$  углероднинг ра-  
диоактив изотопи бўлиб, унинг ярим емирилиш даври 5600  
йил. У паст энергияли  $\beta$ -нурлар чиқариб парчаланadi. Уг-  
лероднинг 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  $^{14}\text{CO}_2$  га айланади. Ҳосил бўлган карбонат ангид-  
рид С 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 намоён қила-  
ди. Агар ўсимлик биологик жараёндан четлаштирилса, унинг  
радиоактивлиги камая боради ва 5600 йилдан кейин ўсим-  
ликнинг радиоактивлик қуввати икки марта пасаяди. Шун-  
га асосланиб, археологлар ердан топиладиган қазилма ёғоч  
буюмларнинг радиоактивлигини ўлчаш асосида ўша ёғоч  
буюмнинг «ёшини» аниқлайдилар.

Углероднинг турфун изотопи  $^{12}_6\text{C}$  ниҳоятда катта аҳами-  
ятга 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  $\text{MgCO}_3$ , доломит  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ , оҳактош  $\text{CaCO}_3$ , витерит  $\text{BaCO}_3$ , темир шпати  $\text{FeCO}_3$  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.

$\text{CO}_2$  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 қўнғир тусли бўлади, у қадимий ўсимлик ва ҳайвонлар организмнинг катта босим остида, юқори температурада ҳавосиз шароитда чиришидан минг-минг 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. Қўнғир кўмирда углероднинг миқдори 65—75% га қадар бўлади.

Нефть — суюқ қазилма ёқилғи ва муҳим хомашё. Унинг таркиби асосан турли углеводородлар, 10—20% ини «асфальт моддалар» ташкил этади. Асфальт моддалар таркибида углерод ва водороддан ташқари олтингургурт ва кслород ҳам бордир.

Табиий газ асосан метандан иборат. МДХ да табиий газ жуда кўп жойда (Боку, Грозний, Саратов, Бухоро, Муборак 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.

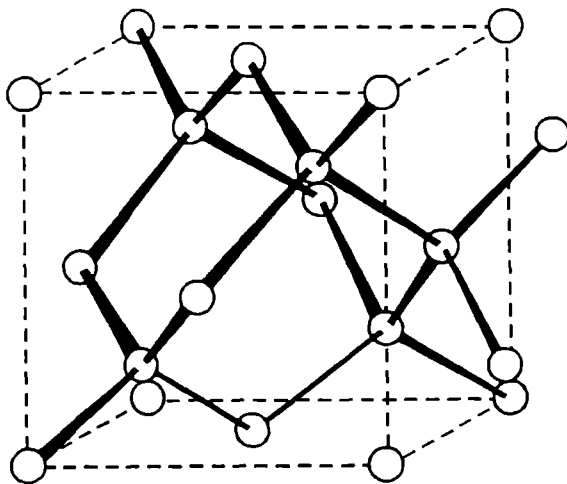


## Углерод шакл ўзгаришларининг энг муҳим физик хоссалари

Муҳим хоссалари	Олмос	Графит	Аморф углерод /қурум/
Ранги	рангсиз	кулранг	қора
Зичлиги	3,514	2,255	1,8
Моос шкаласидаги қаттиқлиги	10	0,5—1	—

Олмос кристаллари кубик системага киради. Олмоснинг кристалл панжарасида ҳар бир углерод атоми  $sp^3$  - гибридланган бўлиб, бошқа тўртта қўшни углерод атомлари билан бир хил мустақамликка эга бўлган сигма ( $\sigma$ ) 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 каттиқ жисм, у ёруғлик нуруни кучли равишда синдиради, олмоснинг ёруғликни синдириш константаси 2,5 га тенг. Олмосга ( $\alpha$ ) 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 исмли 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 мустақамлиги камроқ модификацияси бўлиб, у хатто юқори температурада ҳам ниҳоятда секинлик билан графитга айланади. Юз йиллар давомида ҳам олмосда ҳеч қандай ўзгариш рўй бермайди.

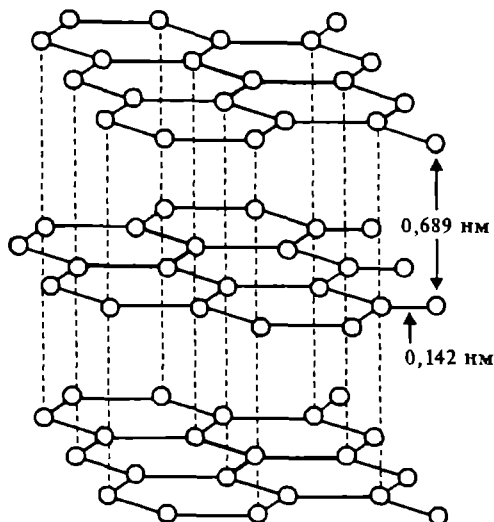
XIX асрнинг охирларида кўп олимлар (Ф.А.Муассан 1893 йили, В. Нернст 1911 йили, Леба 1924 йили ва бошқа, сунъий йўл билан олмос тайёрлашга ҳаракат қилдилар ва бу ишда қисман муваффақият ҳам қозондилар. Лекин уларнинг ҳосил қилган олмослари сифатсиз бўлиб, ниҳоятда қимматга тушди. Фақат 1955 йилда графитдан 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. Сўнгра 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.

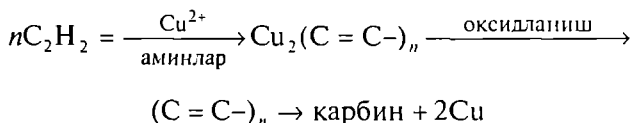
Графит қора-кулранг тусли қаттиқ модда бўлиб, қўл билан ушлаганда худди ёғлиқ буюм каби сезилади. У, олмоснинг аксича, табиатда катта-катта графит уюмлари ҳолида учрайди. Сибирь, Шри Ланка ва бошқа жойларда графитнинг катта конлари бор. Графит сўзи «графо» - ёзаман деган сўздан келиб чиққан. чунки қадимги 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.

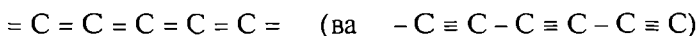
Графитни сунъий йўл билан олиш учун кокс ва қумдан тайёрланган бўтқасимон аралашма электр печда 1-2 сутка давомида куйдирилади.

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 чизиқли занжирлардан иборат полимер модда. У 2000 °С дан юқори температурадагина графитга айланади. Карбин қора тусли кукун (зичлиги 1,9-2 г·см<sup>-3</sup>), у гексагонал 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, қоракуя (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 буғи 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 қўшинларига қарши хлор гази ишлатганида рус қўшинларини 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

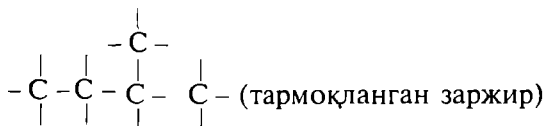
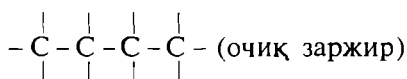
Углероднинг барча аллотропик шакл ўзгаришлари кимёвий жиҳатдан анча чидамли ва инерт моддалардир.

Олмосга фақат фтор, кислород ва зар суви таъсир этади: 800 °С дан юқорида олмос фтор билан бирикиб, углерод(IV) фторид, кислород билан эса карбонат ангидрид ҳосил қилади. Юқори температурада кучли оксидловчилар (перхлоратлар, перманганатлар, хлоратлар, дихроматлар) ҳам олмосни оксидлай олади. Олмосга кислоталар, ишқорлар ва металлар таъсир этмайди.

Графит кимёвий реагентлар таъсирига олмосдан кўра осонроқ йўлиқади. Графит кислородда ёниб карбонат ангидридга айланади.

Углерод ўз бирикмаларида асосан тўрт валентли бўлади. Углероднинг  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  каби бирикмаларида  $sp^3$  гибридланиш 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:

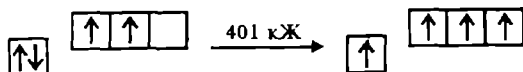


яққол мисол бўлади. Углерод ўзаро бирикиши учун баъзан иккита, баъзан учта валентлик сарф этиши мумкин. Бу ҳолда каррали боғланишлар вужудга келади (масалан,  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$  ва  $\text{HC} \equiv \text{CH}$ ). Углерод атомларининг занжири мураккаблашганида айни эмпирик формулага мувофиқ келадиган изомерлар сони ортиб боради.

Углероднинг турли элементлар билан боғланиш энергиялари қуйидаги қийматларга ( $\text{кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) эга:

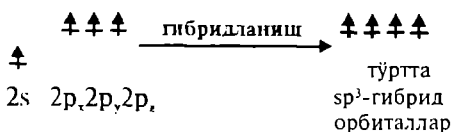
C—C 374	C—F 487
C—O 358	C—Cl 338
C—H 415	C—Br 285
C—S 272	C—I 213

Углерод атоми ғалаёнланмаган (асосий) ҳолатда  $1s^2 2s^2 2p^2$  конфигурацияга эга. Унинг ғалаёнланиш (қўзғалиш) энергияси  $401 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$  га тенг. Ғалаёнланиш натижасида  $2s^2$  жуфт электронларнинг бири  $2p$ -орбиталга ўтади ва улар яққалашади:

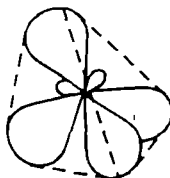


Ғалаёнланмаган ҳолатда углерод атоми учта ковалент боғланиш ҳосил қилади, буларнинг иккитаси алмашиниш механизм ҳисобига, биттаси эса донор-акцептор механизм ҳисобига амалга ошади. Бундай ковалент боғланиш CO молекуласида рўёбга чиқади. Бу ҳолда углерод атомида  $2s^2$ -электронлар донор-акцептор боғланишда иштирок этади. Бу вақтда углерод атомининг  $2s$ -орбиталидаги бир жуфт электрон боғланишда иштирок этмайди. Ғалаёнланиш натижасида эса углерод атоми 4 та тоқ электронларга эга бўлади.  $s$ - ва  $p$ -электронлар орасидаги энергетик фарқ йўқолади. Бу ҳолатда  $sp$ -,  $sp^2$  ва  $sp^3$ -гибридланишлар содир бўлиши мумкин:

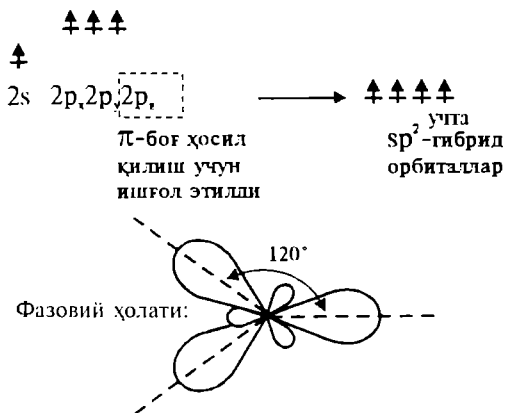
1. 1 та  $s$ - ва 3 та  $p$ -орбиталлар гибридланганда тўртта  $sp^3$ -гибрид орбиталлар юзага келади:



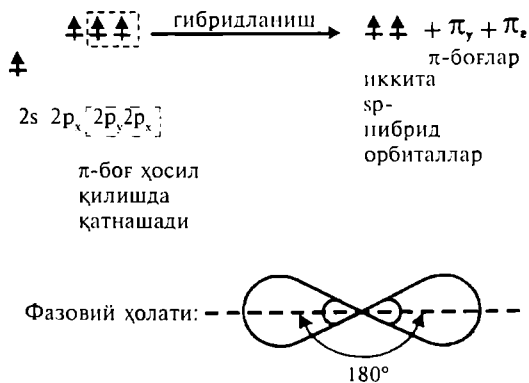
фазовий ҳолати:



2.  $2p_z$ -орбиталь  $\pi$ -боғ ҳосил қилишда қатнашгандан қолган  $s$ - ва  $2p_x$  ҳамда  $2p_y$ -орбиталлар 3 та  $sp^2$ -гибрид орбиталарни ҳосил қилади:



3. Иккита  $\pi$ -боғларни ҳосил қилишда  $2p_z$ -ва  $2p_y$ -орбиталлар қатнашганда:



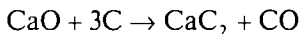
Кўриб ўтилган ҳолатларнинг ҳар бирида гибрид орбиталлар

( $sp^3$ -да), ёки гибрид орбиталлар билан  $\pi$ -орбиталларнинг умумий сони 4 та (атомдаги орбиталларнинг сони билан молекуладаги орбиталлар сони бир-бирига тенг) бўлади. Углерод атомлари бошқа элементлар билан ҳам, ўз атомлари билан ҳам бирика олади.

### VI.2.3. Карбидлар

Углероднинг 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 B<sub>4</sub>C лар киради. Уларни олиш учун SiO<sub>2</sub> (ёки B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) га кўмир қўшиб қиздирилади. Бу иккала карбид ниҳоятда қийинчилик билан суюқландириган 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, Be<sub>2</sub>C, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>), **ацетиленидлар** (яъни сув таъсирида ацетилен ҳосил қилувчилар) деб икки гурпачага ажратиш мумкин. Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub> ва Cu<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 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 MC<sub>2</sub> таркибли карбидлар ҳосил қилади. Бу карбидларда металлнинг оксидланиш даражаси +2 га тенг. Улар гидролизланганда CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ва C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> каби газлар ҳосил бўлади.

Ковалент табиатли карбидларни бор ва кремний элементлари ҳосил қилади. Уларда углерод атоми sp-, sp<sup>2</sup>-ва sp<sup>3</sup>-гибридланган ҳолатда бўлади.

**Интерметалл карбидлар.** Титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам ва темир каби d-элементлар углерод билан MC, MC<sub>2</sub> ва баъзан бошқа таркибли (Mo<sub>2</sub>C, Fe<sub>3</sub>C) карбидлар ҳосил қилади. Бу карбидларда металл ўз кристалл структурасини ўзгартирмайди, углерод атомлари металл атомлариаро бўшлиқларга жойланади. Интерметалл карбидлар электр токини худди металл каби яхши ўтказишади: улар жуда қаттиқ ва 3000—



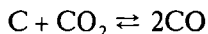
5000°С дагина суоқланади. Кичик атом радиусли d-элемент (Cr, Fe, Ni, Co, Ru) ларнинг карбидлари ҳосил бўлганда металлнинг кристалл панжараси ўз структурасини бирмунча ўзгартиради. Уларнинг формулалари Fe<sub>3</sub>C, Co<sub>3</sub>C, Ni<sub>3</sub>C, Ru<sub>3</sub>C лар билан ифодаланади. Улар сувда гидролизланганда таркибида C — C занжири бўлган углеводородлар ҳосил бўлади.

1960—70 йилларда собиқ СССР ФА нинг кимёвий физика институтининг бир группа олимлари (А.Г Мержанов, 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.

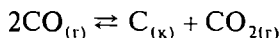
#### VI.2.4. Углероднинг кислородли бирикмалари

Углерод кислород билан учта оксид ҳосил қилади: а) углерод(II) оксид CO, б) углерод(IV) оксид CO<sub>2</sub> ва в) углерод субоксид C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

**Углерод (II) оксид CO.** Рангсиз, жуда заҳарли газ (унинг қайнаш температураси —190 °С га, қотиш температураси —205 °С га тенг. Унинг ҳавога нисбатан зичлиги 0,97 критик температураси —140,2 °С, критик босими 3,5·10<sup>3</sup> кПа га тенг). У, углероднинг кислород етишмайдиған шароитда ёниши натижасида ҳосил бўлади:

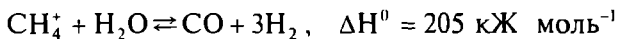


Маълумки ҳар қандай температурада ҳам:



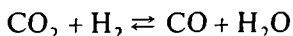
мувозанат мавжуд. Лекин бу мувозанат фақат юқори температурада тезда қарор топади.

Саноатда углерод (II) оксид, метан ёки нефтнинг енгил углеводородларни тахминан 750 °С да катализатор — никель иштирокида сув буғи билан парчалаш орқали олинади. Бу мураккаб жараён давомида асосан қуйидаги тенглама билан ифодаланадиган реакция содир бўлади:



Углеводородлар тўлиқсиз ёнганда ҳам СО ҳосил бўлади.

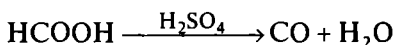
Шунингдек, углерод (IV) оксид билан водород орасидаги реакция:



натижасида ҳам СО олинади. СО + Н<sub>2</sub> 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.

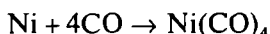
Расмий жиҳатдан қаралганда СО ни чумоли кислота НСООН нинг ангидриди деб талқин қилмоқ мумкин:



Бу реакциядан лабораторияда СО олиш учун фойдаланилади. СО ниҳоятда кучсиз асос хоссалар намоён қилади. У оралиқ металлларнинг комплекс бирикмаларига лиганд сифатида кириша олади. Бу вақтда металл билан СО орасида - d<sub>π</sub> - p<sub>π</sub>-боғланиш рўй беради:

[V(CO)<sub>8</sub>, Cr(CO)<sub>6</sub>, Mo(CO)<sub>8</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>12</sub>, HMn(CO)<sub>5</sub> ва ҳоказо комплексларни мисол сифатида кўрсатиш мумкин].

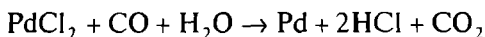
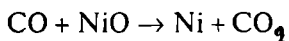
Одатдаги шароитда темир, никель ва бошқа металллар СО билан бевосита реакцияга киришади:



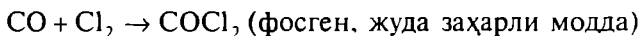
Ҳаво таркибида 0,01—0,1% СО бўлса, у билан нафас олган киши ҳалок бўлиши мумкин. Ферромиоглобин ва феррогемоглобин СО билан барқарор координацион бирикма ҳосил қилади, чунки унинг темир иони билан бирикишга мойиллиги кислородникига нисбатан 25 минг марта кучлироқ (сувли эритмаларда). Лекин гемоглобин 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.

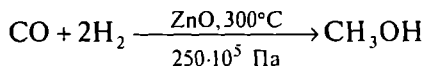
СО муҳим қайтарувчи сифатида реакцияларга киришади, масалан, СО хона температурасида баъзи асл металлларни уларнинг бирикмаларидан қайтара олади, масалан:



У кислород, хлор ва олтингургурт билан қуйидаги тенгламаларга мувофиқ бирикади:

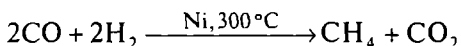


Водород билан ZnO (катализатор) иштирокида, 300 °С ва  $250 \cdot 10^5$  Па босимида СО бирикиб метанол ҳосил қилади:

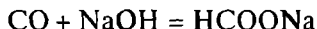


Бу реакция  $\text{CH}_3\text{OH}$  олишда эндиликда устивор реакция ҳисобланади.

Никель (катализатор) иштирокида эса шу моддалардан  $\text{CH}_4$  ва  $\text{CO}_2$  ҳосил бўлади:



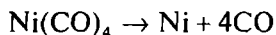
СО билан NaOH орасида:



(200 °С 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 парчаланшидан 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.

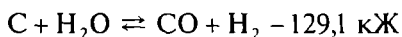
Техникада СО ни кўп миқдорда генератор газини, сув газини ва аралаш газ тарзида олинади:

а) генератор газини олиш учун кўмир ҳавода чала ёндирилади:



Генератор газининг (ҳажм жиҳатидан) таркиби: 25% СО, 70%  $\text{N}_2$ , 4%  $\text{CO}_2$ ; яна оз миқдорда  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  ва  $\text{H}_2$  дан иборат. Генератор газининг иссиқлик бериш қобилияти 3300—4200  $\text{кЖ} \cdot \text{м}^{-3}$ .

б) сув газини олиш учун чўғ ҳолатидаги кўмирга сув буғи юборилади:

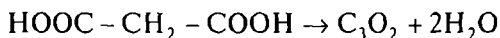


Сув газини таркибида 40% СО, 50%  $\text{H}_2$ , 5%  $\text{CO}_2$ , 4%  $\text{N}_2$  ва 1% бошқа газлар бордир. Сув газининг иссиқ бериш қобилияти 12000  $\text{кЖ} \cdot \text{м}^{-3}$ .

Сув газини ҳосил бўлиш реакциясини давом эттириб туриш учун аввал тошкўмир ёндирилади, ёниш реакциясидан чиққан иссиқлик кўмирни чўғ ҳолатига ўтказлади. Бундан кейин ҳаво юборишни тўхтатиб, сув буғи берилди, чўғ совити билан, сув буғи бериш тўхтатилиб, яна ҳаво юборилди.

в) агар чўғ ҳолатидаги кўмирга ҳам ҳаво, ҳам сув буғи юборилса, аралаш газ ҳосил бўлади. Унинг ўртача таркиби: 30% СО, 15%  $\text{H}_2$ , 5%  $\text{CO}_2$  ва 50%  $\text{N}_2$  дан иборат. Унинг иссиқлик бериш қобилияти 5500  $\text{кЖ} \cdot \text{м}^{-3}$  га тенг.

**Углерод субоксид.**  $\text{C}_3\text{O}_2$ — рангсиз бўғувчи газ,  $+7^\circ\text{C}$  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.  $\sigma$ -боғланишдан ташқари  $p_{\pi}-p_{\pi}$ -боғланишнинг ҳам мавжудлиги аниқланган.

Узоқ вақт сақланганида ёки эҳтиётлик билан қиздирилганда  $C_3O_2$  қизил рангли полимер  $(C_3O_2)_n$  га айланади, бунда диспропорцияланиш жараёни содир бўлади:

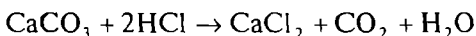


Бу реакциянинг оралиқ маҳсулоти икки атомли углерод молекуласи  $C_2$  — кейинчалик графитга айланиб кетади.

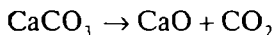
**Углерод(IV) оксид.**  $CO_2$  ҳавода 0,03% миқдорда учрайди. У вулқон газларида ва баъзи минерал сувларда учрайди.

Табиатда  $CO_2$  органик моддаларнинг чириши, бижғиши ва куйиши каби суств оксидланиш жараёнлари натижасида ҳосил бўлади. Инсон ва ҳайвонларнинг қонида содир бўладиган суств 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:

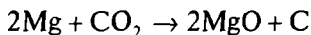


Бу реакция Кипп аппаратида амалга оширилади. Техникада  $CO_2$  оҳактошни куйдириб оҳак олишда кўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўлади:

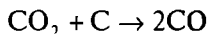


Углерод(IV) оксид рангсиз газ бўлиб, унинг салгина ширин мазаси ва ўзига хос ҳиди бор.  $CO_2$  нинг графитдан ҳосил бўлиш иссиқлиги  $393,77 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$  га тенг.  $CO_2$  нинг нормал шароитдаги зичлиги  $1,977 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ , ҳавога нисбатан зичлиги 1,53. Углерод(IV) оксид осонлик билан суюқ ҳолатга ўтади, чунки унинг критик температураси  $31,3 \text{ }^\circ\text{C}$ , 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  $-78,5 \text{ }^\circ\text{C}$  да суюқланмасдан тўғридан-тўғри газ ҳолатига ўтади. Қаттиқ  $CO_2$   $2,5 \cdot 10^3 \text{ кПа}$  босимда  $-56,7 \text{ }^\circ\text{C}$  да суюқланади. Қаттиқ  $CO_2$  «қуруқ муз» деб аталади унинг кристалл панжара тугунларида молекулалари жойлашган. Суюқ  $CO_2$  ўзидан электр токини ўтказмайди.

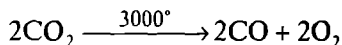
CO<sub>2</sub> одатдаги шароитда бошқа моддаларнинг ёнишига ёрдам бермайди. Лекин актив металллар CO<sub>2</sub> атмосферасида ёнишни давом эттиради, масалан:



Чўғ ҳолатидаги кўмир билан CO<sub>2</sub> реакцияга киришиб CO га айланади:



CO<sub>2</sub> 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 олинadиган нефтнинг миқдори бир неча миллиард тонналар билан ўлчанади. Нефть Саудия Арабистони, АҚШ, Ироқ, Қувайт, 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 аноорганик, космик ва органик назариялардир. Д.И.Менделеев таклиф қилган аноорганик 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 анорганик назария тўғри тафсилот берганлигини тасдиқлайди. Шу билан бирга органик назария ҳам эътибордан холи эмас.

**Нефтнинг кимёвий таркиби.** Нефть таркибига кирадиган асосий элементлар водород ва углерод элементлари ҳисобланади. Нефтда водороднинг миқдори 11-14%, углерод миқдори 82-87%, олтингургурт 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 тувчи нефть ҳисобланади. Нефть алкан, нафтен ва ароматик углеводородлар, кислородли, олтингургуртли, азотли органик бирикмалар аралашмасидан иборат. Нефтнинг кислородли бирикмалари жумласига нафтен, кислоталар, феноллар, асфальт-смолали моддалар киради. Унинг олтингургуртли 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<sub>2</sub> эрийди. Босим ортганда CO<sub>2</sub> нинг сувда эрувчанлиги ортади. Унинг сувдаги эритмасида молекуляр ҳолдаги CO<sub>2</sub>, гидрокарбонат ион HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, карбонат ион CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ва карбонат кислота H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> бўлади. Эритма-

да қуйидаги тенглама билан ифодаланадиган мураккаб му-  
возанат қарор топади:



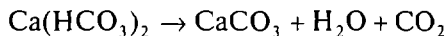
Карбонат кислотанинг диссоциланиш константалари  
қуйидаги қийматларга эга:

$$K_1 = 4,31 \cdot 10^{-7}; \quad K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

Карбонат кислота кучсиз ва беқарор кислота. Аммо  
унинг тузлари барқарор моддалардир. Энг муҳим карбо-  
натлар қаторига  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (сода),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (пота ш),  $\text{CaCO}_3$   
(оҳа ктoш, оқ бўр, мaрмaр),  $\text{BaCO}_3$  (oғир  
шпaт) вa бoшқaлaр киради. Гидрокарбонатлардан  
 $\text{NaHCO}_3$  (ичимлик сода),  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  — кальций  
гидрокарбонатларни кўрсатиб ўтамиз.

Гидрокарбонатлар сувда яхши эрийди, ичимлик сода-  
гина сувда кам эрийди.

Гидрокарбонатлар қуруқ ҳолатда ҳам, эритмада ҳам  
қиздирилганда парчаланиб карбонатларга айланади, ма-  
салан:



Ишқорий металлaрнинг карбонатлари вa аммоний кар-  
бонатларгина сувда яхши эрийди. Қолган металлaрнинг кар-  
бонатлари сувда ёмон ярийди.

Ишқорий металл карбонaти қaттиқ қиздирилганда суюқ-  
ланади. Бошқa металлaрнинг карбонатлари эсa, қaттиқ  
қиздирилганда тегишли металлнинг оксиди билан карбо-  
нат ангидридгa парчaланади. Карбонатларгa сульфaт, хло-  
рид, нитрaт вa сиркa кислота таъсир эттирилганда  $\text{CO}_2$   
ҳосил бўлади.

Аммоний карбонат анчa беқарор моддa, у эритмaда  
диссоцилaнади, гидролизлaнади вa янa иссиқлик таъси-  
ридан парчaланиб  $\text{NH}_3$  чиқариб туради.

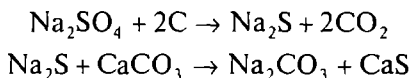
**Сода.** Таркибида 100-96%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  бўлган маҳсулот сода  
деб юритилади. Соданинг бир нечa кўриниши бор:  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — кристалл сода,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — кристалл-  
карбонат,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — кальцинацияланган сода,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  нинг  
кукуни сувсиз сода, деб аталади;  $\text{NaHCO}_3$  — 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:

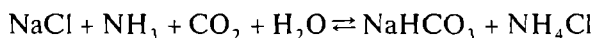


Ҳосил бўлган маҳсулот сув билан аралаштирилади ва буғлатиб қаттиқ маҳсулот олинади, сўнгра уни қаттиқ қиздириб кальцинацияланган сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  тайёрланади.

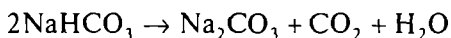
Леблан усулида олинган сода таркибида 97% га қадар  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  бўлади. Сода ишлаб чиқаришнинг кўшимча маҳсулотлари  $\text{HCl}$  ва  $\text{CaS}$  бўлиб, уларнинг биринчисидан хлорид кислота, иккинчисидан эса олтингугурт олинади.

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  $\text{NaHCO}_3$  чўкмага тушади:



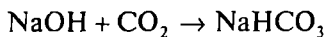
Реакциянинг иккинчи маҳсулоти  $\text{NH}_4\text{Cl}$  эритмада қолади. Натрий гидрокарбонатни қиздириб (кальцинация қилиб) сода олинади:



$\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  дан  $\text{NaHCO}_3$  нинг ҳосил бўлиш реакцияси қайтар реакциядир. Бу реакциянинг мувозанати температура ва реакция учун олинган моддаларнинг концентрацияларига боғлиқ. Шунинг учун ҳосил бўлган  $\text{NaHCO}_3$  нинг бир қисми эритмада қолади. Заводда олинган  $\text{NaHCO}_3$  нинг унуми назарий жиҳатдан 68% ни ташкил қилади. Реакция учун керакли  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  нинг парчаланишидан олинади.  $\text{CaCO}_3$  куйдирилганда  $\text{CO}_2$  ва  $\text{CaO}$  ҳосил бўлади.  $\text{CaO}$  ни аммоний хлоридга таъсир эттириб,

аммиак олинади. Сольвей усулида олинадиган сода ниҳоятда тоза бўлади, унинг таркибида 98,5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,75%  $\text{NaCl}$ , 0,03%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ва 0,5% га яқин  $\text{H}_2\text{O}$  бўлиши мумкин.

в) содани эдектролитик усулда олиш  $\text{NaCl}$  эритмасининг электролизи натижасида ҳосил бўладиган натрий гидроксидга  $\text{CO}_2$  таъсир этишига асосланган:



Ҳозирги вақтда бутун дунёда олинадиган соданинг асосий миқдори Сольвей усулида ишлаб чиқарилади, баъзи мамлакатлардагина ҳануз Леблан усули сақланиб келмоқда. Агар  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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, хромпик, бура, фосфатлар, эрувчан шиша ва ҳоказо моддалар олишда, буғ қозонлар учун ишлатиладиган сувни юмшатишда қўлланилади.

**Натрий гидрокарбонат** (ичимлик сода) — оқ кристалл модда,  $d = 2,2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .  $0^\circ\text{C}$  да 1 л сувда 70 г  $\text{NaHCO}_3$  эрийди. Унинг сувдаги эритмаси гидролиз туфайли кучсиз ишқорий реакция кўрсатади.

Тоза натрий гидрокарбонат олиш учун соданинг тўйинган эритмасига  $\text{CO}_2$  юбориш керак.

$\text{NaHCO}_3$  — тиббиётда ва сунъий хамиртуруш сифатида қўлланилади.

**Калий карбонат**  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (поташ) оқ кристалл модда, зичлиги  $d = 2,3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ,  $897^\circ\text{C}$  да суюқланади, кучли гигроскопик модда, сувда яхши эрийди,  $0^\circ\text{C}$  да 1 л сувда 1050 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  эрийди. Поташ Леблан усулида худди сода каби олинади. Лекин Сольвей усули билан поташ олиб бўлмайди, чунки  $\text{KHCO}_3$  сувда жуда яхши эрийди. Поташ совун пиширишда, бўёқчилик саноатида ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

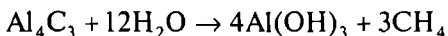
**Кальций карбонат**  $\text{CaCO}_3$  табиатда оҳактош, оқ бўр, мрамор, доломит  $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$  ҳолида учрайди. Оҳактош ва оқ бўр уюмлари катта-катта тоғ гумбазларини ҳосил қилади.  $\text{CaCO}_3$  гексагоналъ системада кристалланади.

$\text{CaCO}_3$  — оқ тусли қаттиқ жисм, унинг зичлиги  $d = 2,71 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Кальций карбонат  $\text{CO}_2$  ва сув таъсирида сувда яхши эрувчи кальций гидрокарбонат  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  га айланади.

$\text{MgCO}_3$  табиатда магнезит  $\text{MgCO}_3$ , 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  $d=3,08 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Унинг кимёвий хоссалари кальций карбонатникига ўхшайди.

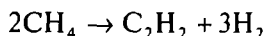
### VI.2.7. Углероднинг водородли бирикмалри

**Метан.** Углероднинг газ ҳолатдаги гидриди - метан  $\text{CH}_4$  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:

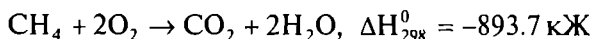


Метан табиатда органик моддаларнинг ҳавосиз шароитда аста-секин парчаланиши натижасида ҳосил бўлади. Метаннинг кимёвий тузилишида углерод атомида  $sp^3$ —гибридланиш содир бўлади. Метан молекуласи мунтазам тетраэдрдан иборат, унинг марказида углерод атоми, чўққиларида эса водород атомлари жойлашган.

**Хоссалари.** Метан ҳаводан енгил газ, сувда эримайди  $1000^\circ\text{C}$  га қадар барқарор.  $1000^\circ\text{C}$  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.  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$  ва умуман  $\text{C}\Gamma_4$  ларни (бу ерда,  $\Gamma$ -галоген атоми) метаннинг ҳосиласи деб қараш

мумкин.  $СГ_4$  лар умуман, қутбсиз молекулалар бўлиб, улар ҳам тетраэдрик тузилишга эга.

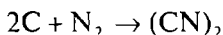
Органик моддалар таркибига углерод ва водороддан ташқари кислород, азот, олтингугурт, фосфор ва кўпгина бошқа элементлар атомлари кириши мумкин. Уларнинг хоссалари молекула таркибидаги функционал группалар билан боғланган, ундан ташқари  $\pi$ -боғ тутган бирикмаларда боғ узилиши ҳисобига бирикиш, оксидланиш жараёнларида ҳам қатнашиши мумкин. Органик кимё фани ўрганадиган моддалар табиатда жуда кенг тарқалган, улар ҳаёт учун муҳим бирикмалардир, ундан ташқари органик моддаларнинг ўзгариши имкониятлари турли-туман, табиатда бўлмаган қимматбаҳо маҳсулотлар тайёрлаш имкониятлари чексиз десак бўлади. Агар IV группа элементларининг биринчиси (углерод) тирик олам асосини ташкил этган бирикмалар ҳосил қилса, иккинчиси (кремний) жонсиз табиат асосини ташкил этувчи бирикмалар таркибига киради.

Органик кимё фанининг ривожланиши 1861 йилда А.Н. Бутлеров яратган «Органик бирикмаларнинг кимёвий тузилиш назарияси» асосида жуда жадал ривожланаётган назарий ва амалий аҳамияти жуда катта бўлган фанлар орасида ўз ўрнини эгаллаган.

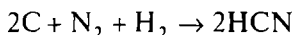
#### VI.2.8. Углероднинг азотли бирикмалари

Дициан  $(CN)_2$ , цианид кислота  $HCN$  ва унинг тузлари (цианидлар), цианат ҳамда изоцианат кислоталар  $(HOCN, HONC)$ , роданид кислота  $HSCN$  ва уларнинг тузлари углерод бирикмаларининг алоҳида группасини ташкил этади.

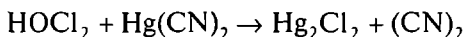
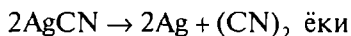
Юқори температурада углерод азот билан бевосита бирикиб, рангсиз, реакцияга қобил, заҳарли газ — дицианни ҳосил қилади:



Бу реакция азот атмосферасида графит электродлардан иборат электр ёй шароитида амалга оширилади. Агар ана шу жараён водород иштирокида бажарилса, водород цианид кислота  $HCN$  ҳосил бўлади:

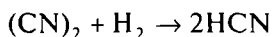
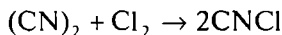


Дицианни бевосита усуллар билан ҳам олиш мумкин:

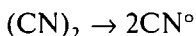


Сўнгги реакция салгина қиздириш билан боради.

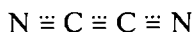
**Дициан  $(\text{CN})_2$**  — аччиқ бодом хидини эслатувчи ўткир ҳидли, рангсиз, заҳарли газ. У одатдаги босимда  $-20,5^\circ\text{C}$  да тезда суюқ ҳолатга ўтади. Зичлиги  $d = 0,86 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .  $-34,4^\circ\text{C}$  да қотади. У сувда, спирт ва эфирда яхши эрийди. Кимёвий реакцияларда оксидловчи ва қайтарувчи хоссаларини намоён қилади:



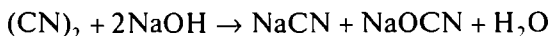
$(\text{CN})_2$  термик жиҳатдан жуда барқарор. У фақат  $1000^\circ\text{C}$  дан юқори температурада эркин радикалларга ажрала бошлайди:



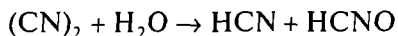
Дицианнинг термик барқарорлигига сабаб шундаки, унинг молекуласида, атомлар ўзаро кучли боғлар ҳосил қилади. Унда углерод атомлари марказга жойлашган ва *sp*-гибридланиш ҳолатида бўлади. Углерод атомлари азот билан уч боғ орқали бириккан. Шундай шароитда молекуладаги ҳар қайси атомда делокаллашган ( $\pi$ -электронлар молекуланинг бошқа боғлари томон ҳам силжиган)  $p_\pi-p_\pi$ -боғланишлар юзага келиб чиқади, бу эса молекуланинг мустаҳкамлигини оширади:



**Кимёвий хоссалари** жиҳатидан дициан худди галогенлар (фтордан бошқа)га ўхшайди. Масалан, у ишқор билан таъсирлашганида:

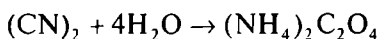


У гидролизланганида худди хлорнинг гидролизланиши каби реакция содир бўлади:



Шунга кўра  $\text{CN}^-$  ионни «сохта» галогенид-ион деб ҳам аталади.

Дицианнинг чуқур гидролизи натижасида аммоний оксалат ҳосил бўлади:

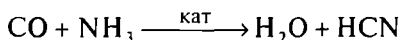


Ишқор эритмасига дициан таъсир этганда HCN ва HCNO кислота тузлари ҳосил бўлиши юқорида қайд этилган эди.

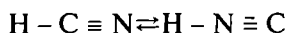
Водород цианид (цианид кислота) чизиқсимон тузилишга эга:



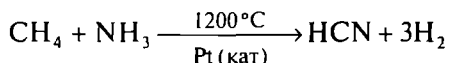
500 °C дан паст температурада CO билан NH<sub>3</sub> орасидаги реакция туфайли HCN ҳосил қилиш мумкин:



Унинг изоцианид номли таутомер шакли ҳам маълум:



Изоцианид кислота цианид кислотага қараганда барқарорроқдир. Саноатда цианид кислота олиш учун метан билан аммиак орасидаги реакциядан фойдаланилади:



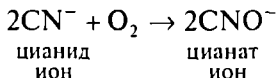
Водород цианид рангсиз, осон қўзғалувчан суюқлик, унинг зичлиги 0,097 г·см<sup>-3</sup>, у 26,5 °C да қайнайди. Ўзига хос (худди наша каби) —ҳид чиқаради. Суюлтирилган эритмасидан аччиқ бодом ҳиди келади. —15 °C да қотади, бу жараёнда толасимон кристалл массага айланади. Цианид кислота ва унинг тузлари 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<sup>-</sup> —ион *d*-элементларнинг комплексларини ҳосил қилишда муҳим лигандлик хусусиятга эга.

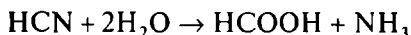
Ишқорий ва ишқорий-ер металлларнинг цианидлари сувда яхши эрийди, лекин оғир металлларнинг цианидлари сувда ёмон эрийди.

HCN кучсиз кислоталар жумласига киради ( $K=7 \cdot 10^{-10}$ ).

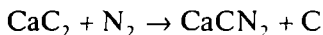
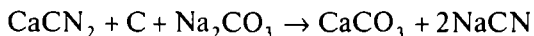
Цианид кислота тузлари қайтарувчилик хоссаларини намоён қиладилар:



Цианид кислота ҳам гидролизга учрайди:



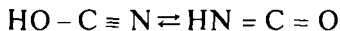
Цианидлардан натрий цианид энг кўп ишлатилади. Натрий цианид ҳосил қилишда энг кўп тарқалган усуллардан бири кальций цианидни кўмир ва сода билан бирга қиздиришдан иборат:



Кальций цианамид  $\text{CaCN}_2$  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.

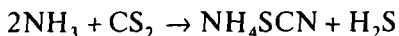
**Цианат кислота**  $\text{HCNO}$  ўзининг таутомер шакли изоцианат кислота  $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$  га эга:



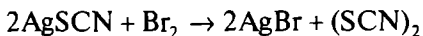
Цианат ва изоцианат кислоталарнинг таутомери қалди роқ кислота  $\text{HO} - \text{C} \equiv \text{N}$  ёки  $\text{HN} = \text{C} = \text{O}$  дир. Бу кислотанинг симоб тузи (қалди роқ симоб) детанатор сифатида ишлатилади. Цианид кислота қишлоқ хўжалик зараркундаларига қарши курашда, органик синтезда ва бошқа мақсадлар учун ишлатилади.

Калий цианид ва натрий цианид олтин ажратиб олишда, гальванопластика ва гальваностегияда, шунингдек, бошқа металлларнинг цианидларини олишда ишлатилади.

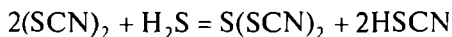
**Роданид (тиоцианид) кислота**  $\text{HSCN}$  — мойсимон жуда учувчан суюқлик.  $\text{HSCN}$  худди  $\text{HCl}$  каби кучли кислота. Роданид кислота фақат суюлтирилган эритмалардагина мавжуд. Бу кислотанинг аммонийли тузи аммиак ва углерод(IV) сульфиддан олинади:



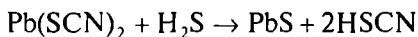
Роданид кислота кумуш тузининг бром билан ўзаро таъсиридан **диродан** ҳосил бўлади (Содербек, 1919 йил):



Диродан  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  да суюқланадиган 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:

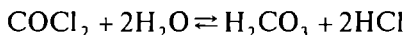


Роданид кислота — кучли кислоталар жумласига киради. Унинг тузлари роданидлар (тиоцианатлар) ҳосил қилиш учун металл цианидларни олтингургурт билан реакцияга киритилади. Тиоцианатлар кимёвий жиҳатдан хлоридларни эслатади.  $\text{SCN}^-$  — ион  $\text{Fe}^{3+}$  ион билан тўқ-қизил тусли, сувда эрийдиган, лекин ёмон диссоциланадиган  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  ни ҳосил қилади.

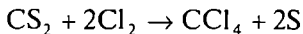
#### VI.2.9. Углероднинг хлорли ва олтингургуртли бирикмалари

Углероднинг  $\text{COCl}_2$ — фосген,  $\text{CCl}_4$ —тетрахлорметан,  $\text{COS}$  -олтингургуртли оксиди,  $\text{CS}_2$  — углерод(IV) сульфид,  $\text{H}_2\text{CS}_3$ —тиокарбонат кислота ва ҳоказо бирикмалари ҳам маълум.

$\text{COCl}_2$  — фосген рангсиз, жуда заҳарли, бўғувчи газ. Фосгенни карбонат кислотанинг хлорангидриди деб қаралади:



**Тетрахлорметан**  $\text{CCl}_4$  — 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 эримайди. Кимёвий жиҳатдан пассив модда. Бу модда ё метанни хлорлаш, ёки  $\text{CS}_2$  га хлор юбориш йўли билан олинади:



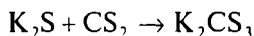
Тетрахлорметан смоласимон моддалар учун эритувчи сифатида, тиббиётда ва ўт ўчириш ишида ишлатилади.

**Углерод(IV) сульфид**  $\text{CS}_2$  ўзига хос ҳидли, рангсиз, ёруғликни яхши синдирадиган суюқлик,  $d=1,262\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

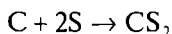


+46,3 °C да қайнайди, —112,1 °C да қотади. CS<sub>2</sub> нинг молекуласи қутбсиз, у осон алангалади.

CS<sub>2</sub> билан K<sub>2</sub>S аралаштирилганда, калий тиокарбонат ҳосил бўлади:



Углерод(IV) сульфид техникада чўғ ҳолидаги писта кўмир устидан олтингугурт буғи ўтказиш орқали олинади:



CS<sub>2</sub> ҳам турли моддалар (ёғлар, смолалар) учун эритувчи сифатида қўлланилади, лекин унинг ўтга хавфли эканлиги ундан кенг фойдаланишга имкон бермайди. CS<sub>2</sub> вискоза усулида сунъий ипак ишлаб чиқаришда ва қишлоқ хўжалик зараркундаларига қарши курашда ишлатилади, у заҳарли.

### VI.3. КРЕМНИЙ

Белгиси Si, Z=14, электрон конфигурацияси (KL 3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>). Унинг табиий барқарор изотоплари <sup>28</sup><sub>14</sub>Si(92,2%), <sup>29</sup><sub>14</sub>Si(4,7%), ва <sup>30</sup><sub>14</sub>Si(3,09%) ни ташкил этади.

Силиций — лотинча Silex — «тош» сўзидан олинган.

Кремний асосан кремний(IV) оксид ва силикатлар ҳолида учрайди. Масалан, альбит NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Силикатлар формуласини силикат таркибига кирган элементларнинг оксидлари тарзида ёзиш анча қулай бўлгани учун, альбит формуласи Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> шаклида ёзилади.

Ортоклаз: KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ёки K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>

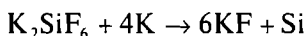
Каолин: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

Калийли слюда: K<sub>2</sub>O·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

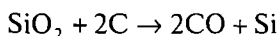
Асбест: 3MgO·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

Кварц: (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

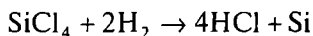
Кремний 1823 йилда Берцелиус томонидан олинган. У куйидаги реакцияни амалга оширди:



**Олиниши.** Техникада қум ва кварцни юқори температурада кокс билан қайтариш орқали аморф кремний олинади:

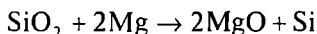


Ярим ўтказгичлар саноати учун керак бўлган тоза кремний олишда, аввал яхши тозаланмаган кремнийга хлор таъсир эттириб  $\text{SiCl}_4$  ҳосил қилинади, бу модда учувчан бўлгани сабабли уни фракцион ҳайдаш йўли билан яхши тозаланади, сўнгра у иссиқ найда водород билан қайтарилади:



Ҳосил қилинган кремний зоналар бўйлаб суюқлантириш усули билан тозаланади. Шу тарзда таркибидаги қўшимчаларнинг миқдори  $10^{-9}\%$  дан кам бўлган кремний олинади.

Лабораторияда кремний ҳосил қилиш учун кремний (IV) оксид магний билан қайтарилади:



Бу реакцияда магнийдан мўлроқ олинса, магний силицид  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ҳам ҳосил бўлади. Реакция давомида портлаш рўй беришининг олдини олиш учун дастлабки моддалар аралашмасига 25%  $\text{MgO}$  ҳам қўшилади. Бу вақтда аморф кремний ҳосил бўлади.

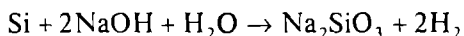
**Ферросилиций.** Техникада кремний (IV) оксидни темир рудаси иштирокида кўмир билан электр печда қайтариб кремний олинганда кремний ва темир ўзаро ферросилиций номи қотишма ҳосил қилади. Ферросилиций таркибида 25% темир бўлади. Умуман техникада олинadиган кремний («тоза» ва «металлсимон» кремний) таркибида 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 кристаллардан иборат. Унинг зичлиги  $d = 2,328 \text{ г·см}^{-3}$ . У  $1423^\circ\text{C}$  да суюқланади ва  $2600^\circ\text{C}$  да қайнайди. Унинг Моос шкаласидаги қаттиқлиги 7 га тенг, у электр токини ўтказида.

*Аморф кремний* кўнғир 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 иборат.

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  $\text{SiF}_4$  ни,  $400^\circ\text{C}$  да хлор билан  $\text{SiCl}_4$  ни,  $600^\circ\text{C}$  да кислород билан  $\text{SiO}_2$  ни,  $1000^\circ\text{C}$  да азот билан  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ни,  $2000^\circ\text{C}$  да қўмир билан  $\text{SiC}$  ни, бор билан  $\text{SiB}_3$  ва  $\text{SiB}_6$  ни ҳосил қилади. Кремний  $\text{HF}$  ва унинг  $\text{HNO}_3$  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  $\text{SiO}$  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.

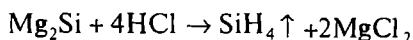
**Ишлатилиши.** Махсус тозаланган кремний яримўтказгичлар тайёрлаш учун ишлатилади. Кремний кислоталар таъсирига чидамли ва  $300^\circ\text{C}$  га қадар катта электр қаршиликка эга бўлганлиги сабабли жуда қимматли яримўтказгич материал ҳисобланади. Техник кремний кислота ва ўтга чидамли қуйма буюмлар 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.

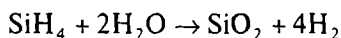
### VI.3.1. Кремнийнинг водородли бирикмалари

Кремнийнинг водородли бирикмалари  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  формула билан ифодаланади. Масалан,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  ва ҳоказо. Si—Si боғланиш C — C боғланишга қараганда кучсиз бўлганлиги сабабли кремний атомлари ўзаро узун занжирлар ҳосил қилмайди. Силанлар ўз физик хоссалари билан алканларни эслатади, лекин силанлар ҳавода ва сувда беқарор бўлади.

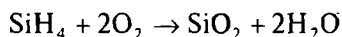
Моносилан  $\text{SiH}_4$  магний силицидга хлорид кислота таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади:



Моносилан метандан кўра беқарордир, у  $400^\circ\text{C}$  да кремний билан водородга ажралади. Моносилан сув билан қуйидагича реакцияга киришади:



Моносилан ҳавода ўз-ўзидан ёниб кетади:



Силанлар кучли қайтарувчи моддалардир.

Силицидлар кремнийнинг электрумусбат элементлар билан ҳосил қилган бирикмаларидир.

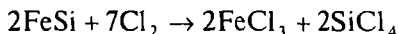
Силицидларнинг ташқи кўриниши металлларнинг қотишмаларини эслатади.

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  $\text{SiCl}_4$  ҳосил қилинади:



Бу жараёнда  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  ва  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  лар ҳам ҳосил бўлади.  $\text{SiCl}_4$  кремний органик моддалар синтез қилишда кенг қўлланилади.  $\text{SiCl}_4$  — рангсиз суюқлик, зичлиги  $d=1,5237 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  ( $0^\circ \text{ С}$  да),  $\text{SiCl}_4 + 57,6^\circ \text{ С}$  да қайнайди, сувда гидролизланади.

Кремний(IV) фторид  $\text{SiF}_4$  ўткир ҳидли рангсиз газ.  $202,65 \text{ кПа}$  да  $-87^\circ \text{ С}$  да қайнайди.  $\text{SiF}_4$  сувда гидролизланади. Бунда ҳосил бўлган  $\text{HF}$  билан  $\text{SiF}_4$  бирикиб, гексафторсиликат кислота  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  ҳосил қилади.

Бу кислота одатдаги температурада  $\text{HF}$  ва  $\text{SiF}_4$  га парчаланадиган беқарор модда. Лекин унинг сувдаги эритмаси  $\text{HF}$  ва  $\text{SiF}_4$  га парчаланмайди.  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  худди сульфат кислота каби кучли кислотадир. У икки негизли, унинг  $0,1 \text{ н}$  эритмадаги диссоциланиш даражаси  $76\%$  га тенг. Бу кислота дезинфекциялаш хоссасига эга бўлганлигидан озиқ-овқат саноатида турли идишларни дезинфекция қилишда ишлатилади. Кўпчилик металлларнинг фторсилкатлари сувда яхши эрийди. Фторсилкатлар силикат саноатида ишлатилади.

### VI.3.3. Кремнийнинг кислородли бирикмалари

$\text{SiO}$  ва  $\text{SiO}_2$  лар кремнийнинг кислородли бирикмаларидир. Кремний(II) оксид  $\text{SiO}_2$  ни  $\text{Si}$  билан қайтарилганда ҳосил бўлади. Қайтарувчи сифатида водород, углеводородлар ишлатилиши мумкин. Бу моддани  $\text{SiO}_2$  нинг  $1800^\circ \text{ С}$  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  $\text{SiO}$  тез совитилганда оч жигаранг аморф маҳсулотга айланади.

Ҳавода қиздирилганда қисман оксидланади,  $500^\circ \text{ С}$  да сув буғи билан ва  $\text{CO}_2$  билан реакцияга киришади (бунда водород ва  $\text{SiO}$  ҳосил бўлади),  $800^\circ \text{ С}$  да хлор билан бирикиб  $\text{SiCl}_4$  га айланади.

**Кремний (IV) оксид**  $\text{SiO}_2$  табиатда бир неча кристалл ҳолдаги шакл ўзгаришда учрайди: кварц, тридимит, кристобалит  $\text{SiO}_2$  дан иборат минералларнинг умумий номи кремнезем (қумтупроқ)дир. Булар қаторига кварц, тридимит, кристобалитдан ташқари, чақмоқтош, инфузор тупроқ ва бошқалар кириди.  $\text{SiO}_2$ , жуда барқарор модда, унинг ҳосил бўлиш иссиқлиги  $911,6 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$

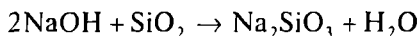
га тенг. Кварц гексагонал системада кристалланади, у ўзининг кристалл шаклини 870 °С га қадар сақлайди. 870°С дан юқорида кварц α-тридимитга айланади. Кварц икки кўринишда бўлади. Унинг бири қутбланган ёруғлик нурининг қутбланиш текислигини ўнг томонга, иккинчи хил кварц чап томонга буради. Бу оптик 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** инфузор тупроқ ёки трепел (ёки кизельгур) шаклида бўлади. **Кизельгур** геологик жиҳатдан қадимда яшаган микроорганизмларнинг қобиклари, қолдиқларидан пайдо бўлган.

У жуда кучли адсорбент ҳисобланади. У ўзига кўп миқдордаги суюқликни шимганда ҳам қуруқ қолаверади. SiO<sub>2</sub> кимёвий жиҳатдан жуда инерт модда. У сувда ҳам, турли (HF дан бошқа) кислоталарда ҳам эримайди, лекин SiO<sub>2</sub> ишқор эритмасида аста-секин эрийди. Уни ишқор билан аралаштириб қиздирилса силикат кислота тузлари — металл силикатлар ҳосил бўлади;



SiO<sub>2</sub> кислотали оксиддир. Бирор металнинг силикат тузига хлорид кислота таъсир эттирилганда силикат кислота ҳосил бўлади.

Шунга кўра SiO<sub>2</sub> ни силикат ангидрид деб юрилади.

#### 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. H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> метасиликат кислота, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>—ортосиликат кислота, H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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  $\text{HCl}$  ёки  $\text{NH}_4\text{Cl}$  таъсир эттириш керак.  $\text{SiCl}_4$  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.

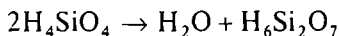
Силикат кислотани электролитлар қўшимчасидан диализ орқали тозалаш мумкин. Бунинг учун силикат кислотанинг коллоид эритмасини яримўтказгич тагли (пергамент қоғоз, коллодий) халтага солиб тоза сувга ботириб қўйилади. Сув тез-тез янгилаб турилади.

Халтадаги 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.

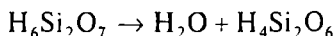
Юқори сифатли силикагель олиш учун ортосиликат кислотанинг ортоэфирларини гидролитик парчаланишидан фойдаланилади. Кремний-органик моддаларни парчалаш йўли билан олинadиган силикат кислота тиббиётда ўпка, артериосклероз ва бошқа касалликларни даволаш учун зарур бўлган турли препаратлар тайёрлашда ишлатилади.

**Полисиликат кислоталар** — молекуласи таркибида бирдан ортиқ кремний атомлари бўлган кислоталардир.

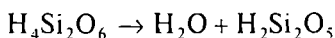
Уларни мета ва ортосиликат кислотанинг конденсатланиш маҳсулотлари деб қараш керак. Масалан, агар ортосиликат кислотанинг иккита молекуласидан 1 молекула сув чиқиб кетса, қуйидаги конденсатланиш реакцияси содир бўлади:



Яна бир молекула сув чиқиб кетса:

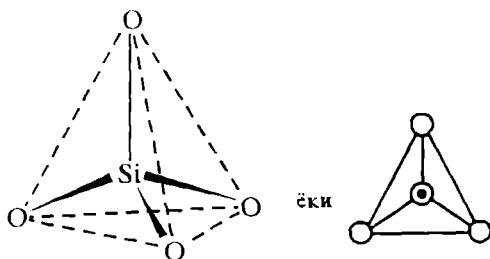


Яна бир сув молекуласи чиқиб кетганида эса:



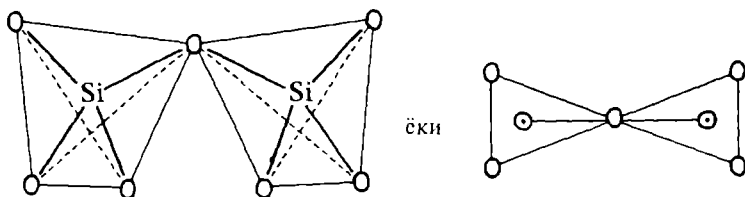
ҳосил бўлади. Бу реакциялар натижасида учта **дисиликат кислота** вужудга келади. Агар учта ортосиликат кислота молекуласидан кетма-кет бир неча сув молекулалари чиқиб кетса,  $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{H}_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_9$ ,  $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  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  $\text{SiO}_4^{4-}$  — 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**  $\text{SiO}_4^{4-}$  — тетраэдрлардан иборат ортосиликатлар, буларга оливин номли ортосиликат  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ , фенакит  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ , циркон  $\text{ZrSiO}_4$  ва бошқалар мисол бўла олади.

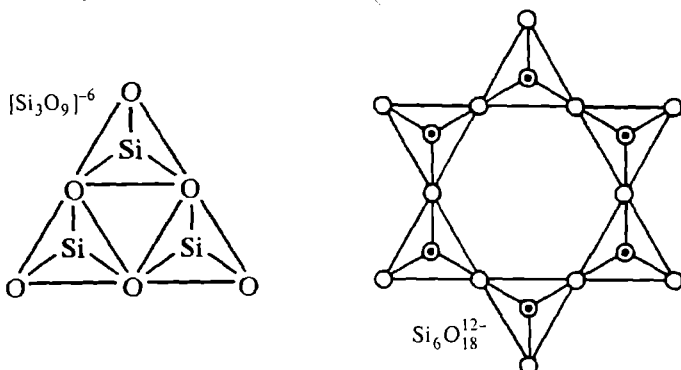




2. **Пиросиликат (ёки дисиликат)лар** — буларда иккита  $\text{SiO}_4^{4-}$  тетраэдри ўзаро битта умумий кислород атоми орқали бирлашган, масалан,  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ; **гемиморфий**  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :



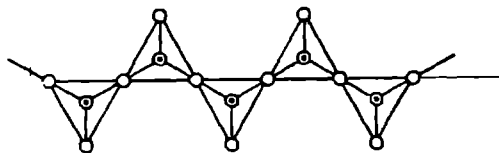
3. **Циклик силикатлар** — таркибида бир неча  $\text{SiO}_4^{4-}$  тетраэдрлари бир-бири билан ўзларининг иккита кислород атомлари орқали бирлашган бўлади: Масалан, берилл минерали  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_3)_6$  циклик (ҳалқасимон) силикатларга мисол бўла олади:



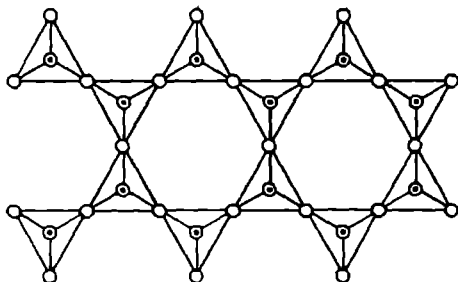
4. **Чексиз занжирдан** иборат силикатлар (**пироксенлар** ва **амфиболлар**). Пироксенлар таркибида бир-бири билан кетма-кет боғланган  $\text{SiO}_4^{4-}$  ионлари бўлади. Уларда занжир ҳосил қилишда тетраэдр чўққиларидаги иккита кислород атоми қатнашади. Бундай занжирларда кремний атомларининг сони чексиз ҳам бўлиши мумкин.

Мисол тариқасида с п о д у м е н —  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  ни келтириш мумкин.

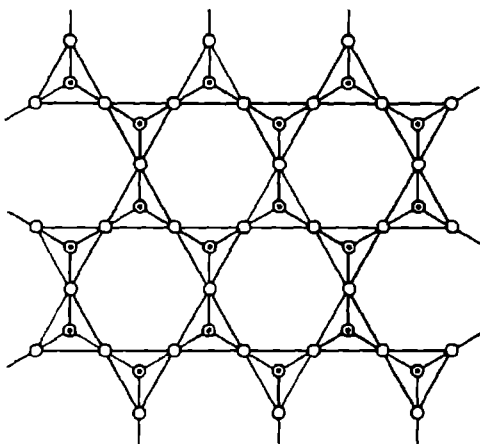
Амфиболлар таркибида  $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$  дан ташкил топган тасмасимон занжир тузилишига эга бўлган звеноларнинг такрорланиши ҳисобига кетма-кетликда учта кислород атоми



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  $\text{Mg}_6(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ , **слюда**лар тоифасига биотит  $\text{K}(\text{Mg Fe})_3 \cdot (\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  ёки **мусковит**  $\text{K}_2\text{Al}(\text{Al Si}_3\text{O}_{10})_2(\text{OH F})_4$  ни айтиб ўтамиз. Слюда



5. **Чексиз қаватлардан тузилган** силикатларнинг таркибида бир-бири билан батамом қўндаланган бирлашган  $\text{SiO}_4^{4-}$  тетраэдрлари кетма-кет равишда жойлашади. Уларда  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$  ионлар ўзаро кислород атомлари орқали бирлашади, бунда п-чексиз катта қийматга эга бўлиши мумкин.

6. Уч ўлчамли **фазовий тўрлардан** 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 охириги 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 М ўлчами катта ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  каби) бўлган **ортоклаз**  $\text{K}(\text{Al}, \text{Si}_3\text{O}_8)$  ва **цельзион**  $\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  группачаси ва ўлчамлари кичик бўлган ионлар ( $\text{Na}^+$  ёки  $\text{Ca}^{2+}$ ) тутувчи **альбит**  $\text{Na}(\text{Al}, \text{Si}_3\text{O}_8)$  ва **анортит**  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  группачалари бир-биридан фарқ қилинади. Улар қуррамизнинг қурилиш минералларидир: Ернинг тахминан 50% ини ташкил қилувчи **гранитлардир**.

Иккинчи группани умумий формуласи  $\text{M}_x^I\text{M}_y^{II}(\text{Al}_{x+2y}\text{Si}_2\text{O}_{2x+4y+2z}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  бўлган алюмосиликатлар ташкил этади. Улар ғовакли кенг туйнукли каналчаларда сув молекуласига алмашина оладиган катионларга эга бўлади. Бундай минераллар **цеолитлар** деб аталади (сунъий усулда ҳам тайёрланади) ва кўп миқдорда катионини алмашина оладиган, баъзиларининг сувини қочиргандан ке-

йин молекуляр элак сифатида ҳам ишлатилади. Цеолит ғоваклариди зарядсиз молекулалар ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ва бошқалар) ҳам ютилиши маълум, улар кислотали катализаторлар вазифасини ҳам бажараолади.

Учинчи хил алюмосиликатлар сунъий ва табиий **ультрамаринлар** [масалан,  $(\text{Na}, \text{Ca})_8(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_{24}(\text{S}, \text{SO}_4)$ ] кўк ва зангори рангли сув тутмаган бирикмалардир. Уларнинг равшан тиниқ ранги  $\text{S}_3^-$  (кўк ранг ҳосил қилувчи хромофор) ёки  $\text{S}_3^-$  ва  $\text{S}_2^-$  (яшил рангли хромофорлар) ёхуд  $\text{S}_4^-$  (қизил рангли) анион-радикаллар мавжудлигидан келиб чиқади.

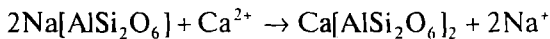
**Клатратлар** тўрсимон ғовакли, қатлам-қатлам, каткли ёки каналсимон бўшлиқларга эга бўлган моддалардир. Бундай моддаларда атомлар, ионлар ёки молекулалар «меҳмон» сифатида асосий модда *клатрат* — «*мезбон*»нинг бўшлиқларида жойлашади. Бундай қаватлараро бўшлиқларда сув молекулалари қиздирилганда осон чиқиб кетиши мумкин. Масалан, вермикулит  $(\text{Ca}, \text{Mg})_7(\text{MgFe}^{-3}\text{Al})_6(\text{Al}, \text{Si})_8 \cdot \text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  сувсизлантирилгандан сўнг минерал қаватлари бир-бирдан 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.

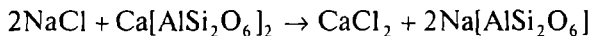
**Цеолитлар** ҳам б та синфга бўлинади. Цеолитларда  $\text{SiO}_4^{4-}$  ва  $\text{AlO}_4^{5-}$  ионлари ўзаро шундай бирлашадики, уларнинг орасида бўш каналлар ҳосил бўлиб, бу каналларга мусбат зарядли ионлар (ҳатто сув, карбонат ангидрид, аммиак молекулалари) жойлашади. Сув молекулалари кристаллдан 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  $1000^\circ\text{C}$  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 моддadir.

**Ультрамарин.** Агар каолин, сода, олтингугурт ва кукун ҳолидаги писта-кўмир аралашмаси қиздириб суюқлантирилса, яшил-кўк тусли масса ҳосил бўлади. Агар ана шу моддани кўп миқдордаги олтингугурт билан аралаштириб қаттиқ қиздирилса, зангори бўёқ ультрамарин (синька)  $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{S}_2$  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  $1000^\circ\text{C}$  да суюқлантирилади.

Махсус шишалар ҳосил қилиш учун бу хомашёга турли элементларнинг оксидлари қўшилади. Масалан, «пирекс» шиша тайёрлашда  $\text{V}_2\text{O}_5$  ва  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , биллур шиша тайёрлашда эса  $\text{PbO}$  қўшилади.

Ҳозирги вақтда одатдаги тахтасимон шишалар билан бир қаторда шиша тола ишлатилмоқда. Ундан тўк ималар, 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 кўра, шишасимон моддани ниҳоятда қовушқоқ ўта совиган суюқлик деб талқин қилинади.

#### VI.4. ГЕРМАНИЙ

<sup>1</sup>Белгиси—Ge. Z=32. Электрон конфигурацияси: KLM4s<sup>2</sup>4p<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Табиий германий таркибидаги барқарор изотоплари <sup>70</sup><sub>32</sub>Ge – 20,55%, <sup>72</sup><sub>32</sub>Ge – 20,35%, <sup>73</sup><sub>32</sub>Ge – 7,78%, <sup>70</sup><sub>32</sub>Ge – 36,50%, <sup>76</sup><sub>32</sub>Ge – 7,78%, ни ташкил этади.<sup>1</sup> 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.

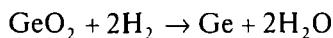
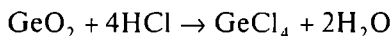
<sup>1</sup>Германий тарқоқ элемент. Унинг асосий минераллари: аргиродит 4Ag<sub>2</sub>S · GeS<sub>2</sub> ёки Ag<sub>8</sub> · GeS<sub>6</sub> (бунда 5—7% Ge бор). Африкада учрайдиган германит 3Cu<sub>2</sub>S FeS 2GeS<sub>2</sub> да 10% га қадар Ge бўлади.<sup>1</sup>

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<sup>2+</sup> ионинг радиуси 0,074 нм, темир иони Fe<sup>2+</sup> 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 г. см<sup>-3</sup>. 958,5 °С да суюқланади ва 2690 °С да қайнайди! Олмос турида кристалланади. Унинг атом радиуси 0,139 нм. Германийда металл хоссалари кучсиз ифодаланган. Мўрт, уни механик ишлаш қийин. Германийнинг электрод потенциали жуда кичик  $E^\circ=0,02$  В. Германий типик яримўтказгичлар тоифасига киради. Германий одатдаги температурада ҳавода барқарор. Чўғ ҳолатигача қиздирилганда оксидланиб  $\text{GeO}$  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,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{H}_4$  ва  $\text{Ge}_3\text{H}_8$ . Улар кремний гидридларидан ҳам беқарор.  $\text{GeH}_4$  ни **моногерман** деб аталади. У рангсиз газ, -88,9 °С да қайнайди. †

Германий 250 °С гача қиздирилганида галогенлар билан бирикиб тетрагалогенидлар (масалан,  $\text{GeCl}_4$ ) ҳосил қилади.  $\text{GeF}_4$  рангсиз газ,  $\text{GeCl}_4$  - рангсиз суюқлик,  $\text{GeBr}_4$  - рангсиз суюқлик,  $\text{GeI}_4$  - сариқ рангли қаттиқ модда. Германий гидроксид  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  амфотер хоссага эга, лекин унинг кислоталик хоссалари кучлироқ ифодаланган.  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  - метгерманат кислота. †Унинг тузлари  $\text{M}_2\text{GeO}_3$  германатлар деб аталади (бу ерда М - бир валентли металл). Германий(IV)сульфид  $\text{GeS}_2$  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  $\text{GeO}_2$  катализатор сифатида ҳам қўлланилади.

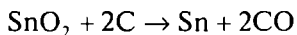
## VI.5. ҚАЛАЙ

Белгиси Sn. Z=50, электрон конфигурацияси  $\text{KI.M}4s^24p^64d^{10}5s^25p^2$ . Қалайнинг 10 дан ортиқ сунъий радиоактив изо-

топлари олинган. Улардан —  $^{113}_{50}\text{Sn}$  ярим емирилиш даври 118 кун,  $^{119}_{50}\text{Sn}$ , ярим емирилиш даври 175 кун ва  $^{122}_{50}\text{Sn}$ , ярим емирилиш даври 136 кун, булар радиоактив индикаторлар сифатида фойдаланилади. Қалай инсониятга қадим замонлардан бери маълум бўлган элемент, тарихий маълумотларга қараганда қалайнинг мис билан қотишмаси — бронзадан инсон милоддан 4000 йил бурун фойдаланган.

Қалай табиатда эркин ҳолатда деярли учрамайди, унинг энг муҳим минерали **қалайтош**  $\text{SnO}_2$  (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.

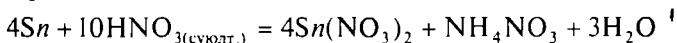
**Олиниши.** Қалайтошни юқори температурада кўмир билан қайтариб қалай олинади:



Консерва банкларини қайта эритиш йўли билан ва электролиз усулида ҳам қалай олинади.

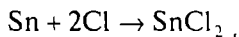
**Хоссалари.** Қалай осон яссиланадиган ва осон суюқланидиган, қумушдек оқ ва юмшоқ металл.<sup>1</sup> Унинг зичлиги  $7,31 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ,  $231,8 \text{ }^\circ\text{C}$  да суюқланади ва  $2620 \text{ }^\circ\text{C}$  да қайнайди. Қалай полиморф модда, одатдаги оқ қалай ( $\beta$ -қалай)  $+13,2 \text{ }^\circ\text{C}$  дан юқорида барқарор бўлиб, тетрагонал панжарага эга. Агар  $\beta$ -қалай қаттиқ ( $-33 \text{ }^\circ\text{C}$  гача) совитилса, у кулранг ва кубик структурадаги  $\alpha$ -қалайга айланади. Бу вақтда қалайнинг солиштира ҳажми 25,6% га ортиб кетади,  $\alpha$ -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  $\beta$ -қалайнинг  $\alpha$ -қалайга айланиши  $\alpha$ -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.

<sup>1</sup>Қалай, одатдаги температурада ҳавода ҳам, кислоталарда ҳам оксидланмайди. Сув билан реакцияга киришмайди, суюлтирилган кислоталар қалайга жуда секин таъсир этади:

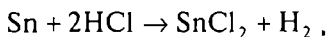




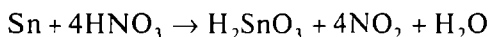
Кучли оксидловчилар юқори температурада қалайни оксидлаб, уни икки ва тўрт оксидланиш даражасидаги ҳолатга ўтказди:



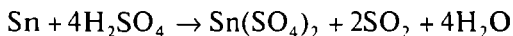
Қайноқ концентрланган хлорид кислота қалайни эри- тади:



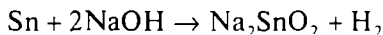
Қайноқ концентрланган нитрат кислота қалай билан реакцияга киришиб, қалайни сувда ва кислоталарда эри- майдиган оқ тусли кукунга  $\beta$ -станнат кислотага айлан- ти- ради:



Қайноқ концентрланган 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  $\text{SnO}$  ва қалай(IV) оксид  $\text{SnO}_2$  маълум. †

**Қалай бирикмаларининг хоссалари.** Тўрт валентли  $\text{Sn}$  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.

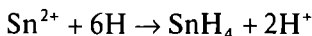
Тўрт валентли қалай бирикмалари германий ва крем- нийнинг бирикмаларини эслатади. Масалан, қалай(IV) хлорид суюқ моддадир.

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  $\text{SnO}$  — қора рангли,  $\text{SnS}$  — тўқ жигарранг,  $\text{SnS}_2$  — сариқ ранглидир.

Қалайнинг водородли бирикмалари  $\text{SnH}_4$  (**станнан**),  $\text{Sn}_2\text{H}_6$  (**дистаннан**)лар яхши ўрганилган, лекин  $\text{SnH}_2$  олин-

ган эмас. Қалайнинг  $\text{SnH}_4$ ,  $\text{Sn}_2\text{H}_6$  (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  $\text{SnH}_4$**  магний станнидга хлорид кислота таъсирида ҳосил бўлади.  $\text{SnH}_4$  ни икки валентли қалай тузининг хлорид кислотадаги эритмасини кўрғошин катодда қайтариш йўли билан ҳам ҳосил қилиш мумкин:



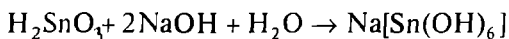
Қалай гидрид  $140^\circ\text{C}$  да парчаланадиган газ бўлиб, унинг қотиш температураси  $-150^\circ\text{C}$ , қайнаш температураси  $-51,8^\circ\text{C}$ .  $\text{SnH}_4$  жуда ҳам заҳарли модда.

**Қалай(IV) оксид  $\text{SnO}_2$**  қалайни ҳавода ёндириш орқали олинади, шунингдек, қалайни концентрланган  $\text{HNO}_3$  билан оксидлаб ҳосил бўлган станнат кислота қаттиқ қиздирилганда ҳам  $\text{SnO}_2$  олинади.

$\text{SnO}_2$  сувда ва хлорид кислотада эримайди, лекин концентрланган сульфат кислотада узоқ вақт қиздирилганда у қалай(IV) сульфатга айланади. Қалай(IV) оксид ишқор эритмаларида эримайди, лекин қиздирилганда қуруқ ишқор билан реакцияга киришади.

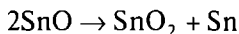
**Қалай (IV) гидроксид  $\text{Sn}(\text{OH})_4$**  амфотер гидроксид бўлиб, унда кислота хоссалари устун туради. У икки шакл ўзгаришда бўлади, улардан бири  $\alpha$ -станнат кислота ва иккинчиси  $\beta$ -станнат кислотадир. Янги чўктирилган ва кислоталарда эрувчан қалай(IV) оксид  $\alpha$ -станнат кислота деб юритилади. Унинг таркибини  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  формула билан ифодалаш мумкин. Бу модда узоқ вақт турса, гель шаклидаги  $\beta$ -станнат кислотага айланиб қолади.

$\alpha$ -станнат кислота ишқорларда эрийди:



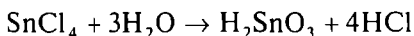
$\beta$ -станнат кислота эса ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам эримайди.

**Қалай (II) оксид** қалайнинг кислород кам шароитда ёнишидан ёки  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  нинг  $\text{CO}_2$  атмосферасида парчланишидан ҳосил бўлади. Унинг асосли хоссалари қалай(IV) оксидникдан кучлироқ ифодаланган,  $\text{SnO}$  қиздирилганда парчланади (ҳавосиз шароитда  $400^\circ\text{C}$  да):

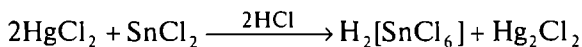


**Қалай (II) гидроксид**  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  оқ тусли сувда кам эрувчан амфотер модда. У ишқорларда эриганда станнитлар ҳосил бўлади.

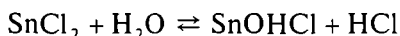
**Қалай (IV) хлорид**  $\text{SnCl}_4$  — ҳавода тутайдиган тиниқ суюқлик,  $-36^\circ\text{C}$  да қотади.  $114,1^\circ\text{C}$  да қайнайди. Унинг зичлиги  $2,229\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  га тенг. У қалай металига ёки  $\text{SnCl}_2$  га хлор таъсир этишидан ҳосил бўлади. Техникада оқ тунука қолдиқларига хлор таъсир эттириш йўли билан  $\text{SnCl}_4$  олинади.  $\text{SnCl}_4$  сувдаги эритмада гидролизланади:



**Қалай (II) хлорид**  $\text{SnCl}_2$  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  $\text{HgCl}_2$  каломельга, ҳатто металл ҳолдаги симобга қадар қайтарилади.

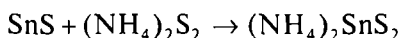


Қалай(II) хлорид сувдаги эритмада гидролизга учрайди. Шунга кўра қалай(II) хлориднинг сувдаги эритмалари кислотали реакцияга эга. Унинг жуда ҳам суюлтирилган эритмаларида гидролиз туфайли оқ рангли лойқа шаклидаги асосли тузлар ҳосил бўлади:

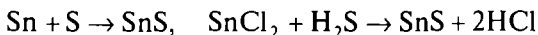


Қалайнинг олтингугурт билан иккита бирикмаси маълум: улардан бири — қалай(II) сульфид  $\text{SnS}$ , иккинчиси — қалай(IV) сульфид  $\text{SnS}_2$  дир.

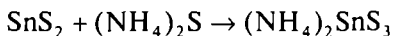
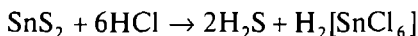
**Қалай(II)сульфид**  $\text{SnS}$  — қорамтир-жигар ранг тусли қаттиқ модда, сувда ва суюлтирилган кислоталарда ва аммоний сульфиднинг рангсиз эритмасида эримайди, лекин аммоний полисульфид  $\text{SnS}$  нинг сариқ тусли эритмасидаги икки валентлиги қалайни оксидлаб тўрт валентли ҳолатга ўтказади:



Қалай(II) сульфид қалайнинг олтингугурт билан бирикишидан, шунингдек, икки валентли қалай тузлари билан водород сульфид орасидаги алмашилиш реакцияси натижасида ҳосил бўлади:



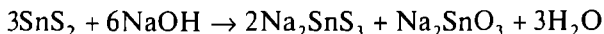
**Қалай(IV) сульфид**  $\text{SnS}_2$  — сувда, суюлтирилган кислоталарда эримайдиган сариқ рангли қаттиқ модда бўлиб, концентранган кислоталарда, ишқорларда ва аммоний сульфидда яхши эрийди:



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, т и о с т а н н а т л а р ҳосил бўлади.



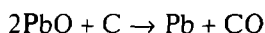
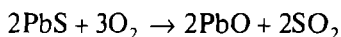
## VI. 6. ҚЎРҒОШИН

Белгиси  $\text{Pb}$ .  $Z=82$ . Электрон конфигурацияси  $\text{KLMNO } 6s^2 6p^2$ . 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**  $\text{PbS}$  дир. Унинг **ангелезит** —  $\text{PbSO}_4$ , **церрусит** —  $\text{PbCO}_3$ , **крокоит** —  $\text{PbCrO}_4$ , 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 йўли билан бойитилиб, концентрат олинади. Сўнгра уни махсус печда ҳаво оқимида мумкин қадар тўлиқ равишда куйдирилади. Ҳосил бўлган қўрғошин(II) оксидни вертикал печда кокс билан қайтарилади:



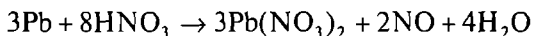
**Хоссалари.** Қўрғошин кул ранг тусли ялтироқ металл бўлиб, унинг сирти ҳавода хираланиб қолади. Қўрғошиннинг қалин бўлмаган бўлақларини пичоқ билан кесиш мумкин; қўрғошин оғир металл, унинг зичлиги  $11,34 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ,  $327,4 \text{ }^\circ\text{C}$  да суюқланади ва  $1751 \text{ }^\circ\text{C}$  да қайнайди. Иссиқлик ва электр токини анча ёмон ўтказади. 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, олтингурут 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  $\text{PbF}_4$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbI}_4$ ,  $\text{PbI}_2$ , таркибли бирикмаларни ҳосил қилади. Қўрғошинга хлор ва бром таъсиридан  $\text{PbCl}_2$  ва  $\text{PbBr}_2$  ҳосил бўлишининг сабаби шундаки,  $\text{PbCl}_4$  ва  $\text{PbBr}_4$  лар беқарор моддалардир. Қўрғошин олтингурут билан реакцияга киришиб қўрғошин(II) сульфид ҳосил қилади.

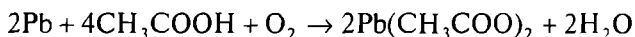
Қўрғошин азот билан бевосита бирикмайди. У кўпчилик металллар билан интерметалл бирикмалар ҳосил қилади.

Сув юқори температурада қўрғошин сиртидаги оксид пардани эрита олиши сабабли, қўрғошин иссиқ сувда аста-

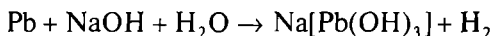
секин оксидланади. Қўрғошин хлорид ва сульфат кислота-ларда эрийди, лекин бу вақтда унинг сирти оз эрувчан хлорид ва сульфат қаватлар билан қопланиб қолиши сабабли, эриш жараёни сустлашиб кетади. Қўрғошин суюлтирилган нитрат кислотада яхши эрийди:



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  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$  ва  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ҳосил қилади. Улар рангли моддалардир. Қўрғошиннинг барча бирикмалари заҳарли.

**Икки валентли қўрғошин бирикмалари.** **Қўрғошин(II) оксид.** Қўрғошин ҳавода қиздирилса сариқ рангли қўрғошин(II) оксид  $\text{PbO}$  олинади. Қўрғошин(II) гидроксид қиздирилганда у ўз таркибидаги сувни йўқотиб, қизил рангли қўрғошин(II) оксидга айланади.  $\text{PbO}$  глёт номи билан юритилади. Агар глёт узоқ

вақт қиздирилса, қовоқ рангли куқун 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 реакция-га 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  $EK = [Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}] 3.4 \cdot 10^{-28}$ . Қўрғошин(II) сульфид кристаллари детектор аппаратлар учун ишлатилади.

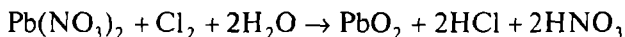
**Қўрғошин(II) галогенидлар**  $PbF_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $PbBr_2$ ,  $PbI_2$  таркибга эга. Улар сувда оз эрийди. Айниқса  $PbF_2$  ва  $PbI_2$  совуқ сувда кам эрийди.  $PbI_2$  иссиқ сувда яхши эрийди.  $PbCl_2$  ва  $PbBr_2$  ларнинг сувда эрувчанлиги температура кўтарилиши билан ортади.

**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.

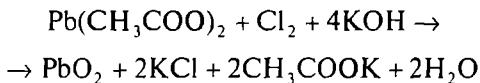
**Қўрғошин ацетат**  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  — ширин мазали (заҳарли), оқ кристалл модда, сувда яхши эрийди. Унинг сувдаги эритмаси тиббиётда ишлатилади.

**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

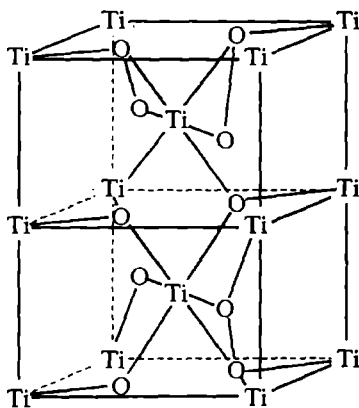


$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 \text{ (эритма)} = -0,126 \text{ В}, \quad E_{\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}}^0 \text{ (эритма)} = 0,8 \text{ В},$$

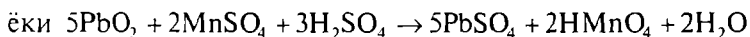
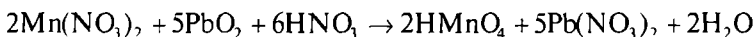
Техникада  $\text{PbO}_2$  олиш учун оксидловчи сифатида хлорли оҳакдан фойдаланилади.

Қўрғошин(IV) оксид катта зичликка ( $d=9,37 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) эга бўлган қўнғир тусли кукун бўлиб, рутил ( $\text{TiO}_2$ ) 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 ўтказиши:



VI.3.-расм. Қўрғошин(IV) оксид билан бир хил тузилишга эга бўлган рутилнинг кристалл панжараси тузилиши.

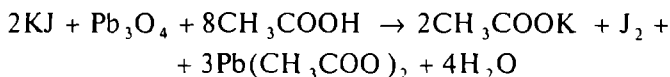


Қўрғошин(IV) оксид  $344^\circ\text{C}$  га қадар қиздирилганда  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ва (IV) оксидга ўувчи натрий қўшиб қиздирилса,  $\text{Na}[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  таркибли комплекс бирикма ҳосил бўлади. Бу туз сув йўқотганда **метаплюмбат** тузи  $\text{K}_2\text{PbO}_3$  га айланади.

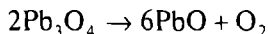
**Сурик**  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  **ортоплюмбат** кислота  $\text{H}_4\text{PbO}_4$  нинг қўрғошинли тузидир:  $\text{Pb}_2[\text{PbO}_6]$ . У қовоқ ранг кукун бўлиб, зичлиги  $9,1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  га тенг.



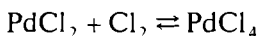
Сурик  $Pb_3O_4$  — кучли оксидловчи, масалан, калий йодидни кислотали муҳитда йодга қадар оксидлайди:



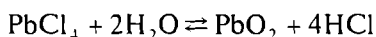
Сурик  $500^\circ C$  га қадар қиздирилганда термик диссоциланиш рўй беради:



**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  $3,18 \text{ г см}^{-3}$  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.

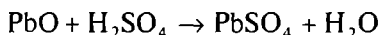
**Тетраэтилқўрғошин** —  $Pb(C_2H_5)_4$   $200^\circ C$  да қайнайди суюқлик, заҳарли. Бу модда тўрт валентли қўрғошиннинг бошқа бирикмаларидан шу билан фарқ қиладики, у гидролизга учрамайди ва оксидловчи хоссаларни намён қилмайди. Тетраэтил қўрғошин бензинга аралаштирилганда бензиннинг **антидетонация** сифати яхшиланади.

**Қўрғошин(IV) сульфат** ниҳоятда кучли оксидловчидир.

### VI.6.1. Қўрғошин аккумулятор

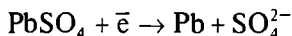
Электр токи берилганда электр энергияни кимёвий энергияга ўтказиб ва акс жараёнда кимёвий энергияни электр энергияга айлантирадиган асбоб — **аккумулятор** деб аталади. Қўрғошин аккумулятор — сиртида катаклари бор иккита қўрғошин пластинкадан иборат. Унинг бу катаклари сувга қорилган  $PbO$  бўтқаси билан тўлдирилади. Иккала пластинка ҳам шиша ёки гуттаперча идиш-

даги суолтирилган сульфат кислота (зичлиги  $1,2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ) эритмасига туширилади. Бу жараёнда:

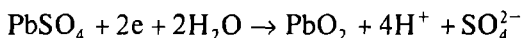


реакцияси содир бўлади-да, пластинкалар сиртида қийин эрувчан  $\text{PbSO}_4$  қавати ҳосил бўлади.

Энди, электродлар ва эритма орқали доимий ток ўтказилса, **манфий электродда ғовак қўрғошин** чўкади:



Мусбат электродда қўрғошин (IV) оксид ҳосил бўлади:

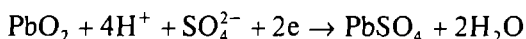


Аккумулятор етарли даражада зарядланиб бўлганда унинг манфий пластинкаси ғовак қўрғошин қавати билан, мусбат пластинкаси эса  $\text{PbO}_2$  қавати билан қопланади. Бу жараён натижасида сульфат кислота эритмасининг концентрацияси ортади. Аккумулятор занжирга уланса, унинг ўзи ток манбаи бўлиб қолади, 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:



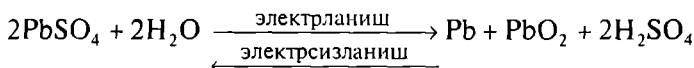
анодда:



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 б о б 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  $\text{XeF}_6$ , тетрафториди  $\text{XeF}_4$ , дифториди  $\text{XeF}_2$ , ксенонат кислота  $\text{Xe}(\text{OH})_6$ , ксенон тетраоксид  $\text{XeO}_4$  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 металллар оиласини ташкил қилади. Бу элементларнинг оксидланиш даражалари +2 дан +8 гача бўлиши мумкин.

$\text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$  қаторида чапдан ўнгга ўтган сари тегишли бирикмаларнинг қайтарувчилик хоссалари камаяди.

$\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{3+} - \text{Ni}^{3+}$  қаторида эса чапдан ўнгга ўтиш билан элементлар бирикмаларида оксидловчилик хоссалари кучаяди.

Темир яна +6 га тенг оксидланиш даражага ҳам эриша олади, бу даражага мувофиқ келадиган бирикмалар учун  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  мисол бўла олади. Бу кислота беқарор бўлиб, унинг бир қанча тузлари олинган.  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  ҳам, унинг тузлари ҳам жуда кучли оксидловчилардир. Демак  $\text{Fe}^{3+}$  дан  $\text{Fe}^{6+}$  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  $\text{Pt}^{2+}$  нинг радиуси катта бўлгани учун унинг гидроксиди  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  фақат асос хоссаларини намоён қилади, лекин  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  амфотер модда.

Фақат рутений ва осмийнинг энг юқори оксидланиш даражаси саккизга тенг. Бу элементларнинг саккиз валентли ҳолатига мувофиқ келадиган асос ва кислотаси маълум эмас.  $\text{RuO}_4$  ва  $\text{OsO}_4$  эса координацион тўйинган бирикмалардир:

$\text{H}_3\text{TaO}_4 - \text{H}_2\text{WO}_4 - \text{HReO}_4 - \text{OsO}_4$  қаторини кўздан кечириш билан биз Ta, W, Re, Os ларнинг координацион 4 га тенг эканлигини кўраемиз. Шунга кўра  $\text{RuO}_4$  да Ru нинг координацион тўйинганига ишонч ҳосил қилаемиз.

Энди VIII группда ўзаро вертикал ҳолатда турган элементларни кўздан кечиришимиз.

Темир - рутений - осмий устунда элементларнинг  $(n-1)d$ -поғоначасида олтидан  $d$ -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,  $\overset{\text{VI}}{\text{Fe}}-\overset{\text{VI}}{\text{Ru}}-\overset{\text{VI}}{\text{Os}}$  қаторни олсак, унда чапдан ўнгга ўтиш тартибда тегишли бирикмаларда оксидловчилик хусусиятлар камайиб боради, чунончи,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  ниҳоятда кучли оксидловчи (олти валентли темир уч валентли ҳолатга ўтишга интилади).  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  осонлик билан оксидланиб,  $\text{RuO}_4$  га айланади. Яна шуни айтиб ўтаемизки, формуласи  $\text{FeO}_4$  бўлган модда бутунлай мавжуд эмас.  $\text{RuO}_4$  мавжуд, лекин қиздирилганда парчланади.  $\text{OsO}_4$  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 м<sup>3</sup> ҳавода 9,3 л Ar, 16 мл Ne, 5 мл He, 1 мл Kr, 0,08 мл Xe ва 1 см<sup>3</sup> ҳавода 1—2 атом Rn бордир.

б) табиий газлар таркибида 7—10% гача гелий бўлади. Масалан, АҚШ да табиий газдан йилига 100000 м<sup>3</sup> дан кўпроқ гелий олинади.

в) гелий уран қаторининг энг охирги парчаланиш маҳсулоти сифатида баъзи нодир радиоактив минералларда учрайди (масалан, клевент, монацит, торанит минералларида). Бу минералларда гелий минерал мағзига сингиб кетган бўлиб, 1000-1200°С гача қиздирилгандагина минералдан ажралиб чиқади. Чунончи: 1 кг клевентдан 7—8 л He, 1 кг монацитдан 1—2 л He, 1 кг торанитдан 8—10 л He олиш мумкин. Гелий куёш 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 °С, Ne ники —246 °С ва N<sub>2</sub> ники —196 °С) киради.

II фракцияга азот, аргон ва кислород (қайнаш температуралари: Ar ники —186°С, O<sub>2</sub> ники —183°С) киради.

III фракцияга кислород, криптон ва ксенонлар киради (қайнаш температуралари, Kr ники —153°С ва Xe ники —108°С).

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-

тингугурт 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 <sup>5</sup> Па	-244	-189	-157	-112	-71
Қайнаш температураси, °C	-269	-246	-186	-153	-108	-62
Суюқланиш иссиқлиги, кЖ·моль <sup>-1</sup>	0,021	0,330	1,180	1,631	2,295	2,887
Бугланиш энтальпияси, кЖ·моль <sup>-1</sup>	0,084	1,732	6,514	9,313	12,68	18,1
Сувда эрувчанлиги, 0°Сда см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	0,13	1,2	1,4	2,413	3,157	4,4

### VII.3. КСЕНОН.

Белгиси Хе. Электрон конфигурацияси KLMN5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>. Табиий ксенон 9 та барқарор изотопдан иборат. Унинг сунъий изотоплари орасида 1 <sup>135</sup><sub>54</sub>Xe иссиқ нейтронларни кучли ютиши билан тавсифланади. Ксенон саноатда суюқ ҳаводан олинади. Ксеноннинг атом радиуси 0,218 нм, ионланиш потенциали J<sub>1</sub>=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 ўрганила бошланган.

Кислород платина гексафторид билан одатдаги температурада реакцияга киришиб,  $[O_2^+][PtF_6^-]$  таркибли қовоқ ранг кристалл ҳосил қилиши кашф этилганидан кейин, 1962 йилда канадалик олим Бартлеет кислород молекуласининг ионланиш потенциали (12,2 эВ), ксенон атомининг ионланиш потенциали (12,13 эВ) га яқин эканлигига асосланиб, ксенон ҳам  $PtF_6$  билан кимёвий бирикма ҳосил қилиши керак, деган мулоҳазага келди. 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, °С	Тузилиши	Барқарорлиги
$XeF_2$	Рангсиз кристалл	140	Чизиқли	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°Сдан юқорида парчаланadi
$CsXeF_8$	Сариқ рангли қаттиқ модда	—	—	400°Сга қадар барқарор
$XeOF_4$	Рангсиз суюқлик	-28	Квадрат пирамида	Барқарор
$XeO_3$	Рангсиз кристалл	—	Тригопал пирамида	Портловчи
$XeO_4$	Рангсиз газ	—	Тетраэдр	Портловчи
$M_4XeO_4$	Рангсиз газ	—	Октаэдр	Барқарор

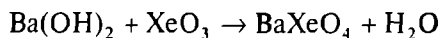


Ксенон(II) фторид барқарор модда: ксенон билан фтор аралашмасини қиздирилса (ёки аралашмадан электр токи ўтказилса), ксенон(II) фторид ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган  $\text{XeF}_2$  ни реакцион муҳитдан чиқариш керак, акс ҳолда  $\text{XeF}_2$  билан  $\text{F}_2$  бирикиб  $\text{XeF}_4$  ҳосил бўлиб қолади.

Ксенон(IV) фторид  $114^\circ\text{C}$  да сезиларли даражада парчаланмай суюқланадиган қаттиқ учувчан модда;  $\text{XeF}_4$  олиш учун Хе билан  $\text{F}_2$  аралашмасини 608 кПа босим ва  $400^\circ\text{C}$  да бир неча соат иситиш керак.

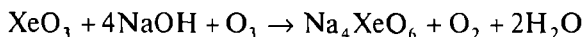
Ксенон(VI) фторид ҳосил қилиш учун анча катта босим (5—20 минг кПа) ва юқори температура ( $200\text{—}700^\circ\text{C}$ ) талаб қилинади.

$\text{XeF}_6$  рангсиз қаттиқ модда,  $43^\circ\text{C}$  дан юқорида сарғая бошлайди,  $47,7^\circ\text{C}$  да суюқланиб сариқ рангли суюқликка айланади.  $\text{XeF}_6$  нинг сувда гидролизланиши натижасида  $\text{XeF}_4$  ҳосил бўлади. Гидролиз давом эттирилса, ксенон(VI) оксид  $\text{XeO}_3$  ҳосил бўлади.  $\text{XeO}_3$  — портловчи, рангсиз кристалл модда, металл гидроксидлар билан реакцияга киришиб ксенатлар ҳосил қилади.

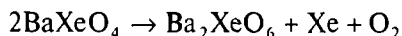


Ксенатлар кўп хоссалари жиҳатидан сульфатларга ўхшайди. Масалан,  $\text{BaXeO}_4$  худди  $\text{BaSO}_4$  каби сувда ёмон эрийди.

Ксенон(VI) бирикмалари кучли оксидловчилардир. Лекин жуда кучли оксидловчилар таъсирида ксенон(VI) бирикмалари ксенон(VIII) бирикмаларига айланади:



$\text{Na}_4\text{XeO}_6$  ни натрий перксенат деб аталади. Ксенон(VI) тузлари аста-секин парчланиб ксенонга ва перксенатларга диссоциланади:



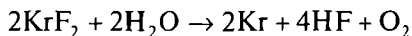
#### VII.4. КРИПТОН

Белгиси Kr, электрон конфигурацияси  $\text{KL M } 4s^2 4p^6$ . Табиатда 6 та турғун 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  $Kr \cdot 5,75H_2O \cdot 2,14Kr \cdot 12X$  ( $X =$  фенол, толуол),  $2Kr \cdot 17H_2O$  ( $Y = CCl_4, CHCl_3, \text{ацетон}$ ). Кимёвий бирикмаларидан криптон(II) фторид ва унинг хосилалари  $KrF^+SbF_6^-$ ,  $Kr_2F_3^+AuF_6^-$ ,  $KrF^+Ta_2F_{11}^+$ , 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  $MF_5$  лар ҳолига ўтади.

Криптоннинг  $KrF_2 \cdot XeF_6$ ,  $KrF_2 \cdot BrF_5$  бирикмалари маълум.  $KrF_2$  нинг ўзи атомар фторга парчланиши 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»  $\beta$ -нур оқими манбаи сифатида тиббиётда қўлланилади.

## VIII б о б 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 металмас хоссаларини ҳам намоён қилади.

Металларнинг ўзига хос хусусиятлари қуйидагилардан иборат.

1. Ҳар қандай металл ўзига хос ялтироқликка эга, чунки улар ёруғлик нуруни 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 чўзиловчан ва яссиланувчан бўлади.

5. Металлар электрмусбат 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 юпқа 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 электрмусбат элементлар жумласига

кириши — валент электронларнинг металл атомидан осонгина чиқиб кета олишини кўрсатади.

Бу беш хусусият оддий моддаларни «металл» ёки «металлмаслар» синфига ажратиш учун асос бўла олади, лекин оддий моддаларни шу тарзда группаларга ажратиш учун улар иштирокида содир бўладиган *кимёвий боғланиш турини* асос қилиб олиш афзал. Демак, *заррачалари орасида металл 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 ( $27^\circ\text{C}$  да):

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \cdot 62360 \cdot 300}{7,1 \cdot 260} = 3100 \text{ атм} \approx 314107 \text{ кПа}$$

га тенг бўлади.

Металлда «электрон газ» нинг зичлиги ҳам ниҳоятда катта:  $1 \text{ см}^3$  металлда  $10^{22}$ — $10^{23}$  дона 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 йўналишда 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 сизимини тушунтира олмади. Друде назариясига кўра металлнинг иссиқлик сизими  $37,7 \text{ Ж} \cdot \text{моль}^{-1}$  бўлиши керак эди.

Лекин кўп металлларда иссиқлик сизим  $25,1 \text{ Ж} \cdot \text{моль}^{-1}$  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 пишиқлигини изоҳлаш учун «валент боғланишлар» услубига асосланиб янги назария яратишга муваффақ бўлди. Бу назарияга кўра айни металлнинг бир атоми кўшни атом билан бу атомларда мавжуд бўлган электронлар орқали бирлашиб мустақкам система ҳосил қилишга интилади. Икки атомни бир-бирига боғловчи электронлар сони ортган сари металлнинг қаттиқ ва пишиқлиги, 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 кўшни 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 орбиталари бор, буларга 11 та электрон жойланган. Бу 11 та электрон саккизта орбитални банд этиб, тўққизинчи орбитални бўш қолдириши мумкин. Бунда 9 та орбиталнинг бири бўш, учтаси уч жуфт электронлар билан банд, бешта орбиталга бешта тоқ электрон жойлашади. Бўш орбитални эса қўшни атомдан ўтган электронлар банд этади. Бинобарин, мис атоми қўшни атом билан бирикиши учун бешта тоқ электронга эга, бошқача айтганда, миснинг «металлик 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.

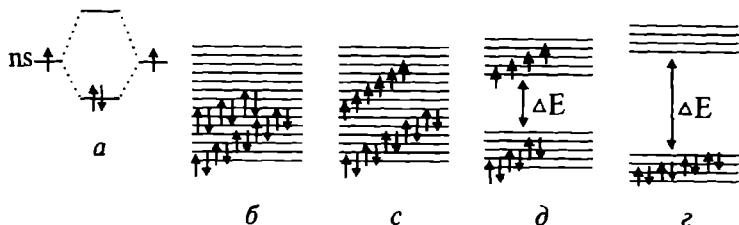
**Металларнинг тузилиши ҳақида зоналар назарияси.** Зоналар назарияси ҳам металлларда эркин электронлар борлигини эътироф этади. Бу назария асосида қуйидаги мулоҳазалар ётади: металлнинг кристалл пан-

жарасидаги мусбат ионлар бир-биридан бир хил узоқликда ва маълум тартиб билан жойлашгани учун бу ионлар бир хил электр майдон ҳосил қилади. Доимо ҳаракатда бўлган эркин электронлар мусбат зарядли ионларга яқинлашганида электронларнинг потенциал энергияси минимал қийматга эришади.

Бундай вазият фақат металллардагина эмас, балки қотишмаларда, металлларнинг ўзаро ҳосил қилган бирикмалари (интерметаллидлар)да ва бошқа моддалар (баъзи гидридлар, карбидлар, силицидлар ва бошқалар)да ҳам амалга ошади.

Ҳаракатчан эркин электронлар металлларнинг электр ўтказувчанлигини, фотоэффект ҳодисасини ва электрокимёвий ҳоссаларини тушунтиради. Баъзан эркин электронлар ҳолатини «электрон газ» — оддий газ молекулаларига ўхшатилади. Ҳақиқатда эса электронлар микро олам заррачалари бўлиши туфайли уларнинг квант механик хусусиятлари оддий газ қонунларини қўллашни инкор этади. Электронларга хос қонуният — Паули принципига бўйсунishi энергетик ҳолатларда иккитадан ортиқ электрон жойлаша олмаслиги (шунда ҳам фақат қарама-қарши спинга эга бўлган ҳолда) муҳим аҳамият касб этади.

Металлларнинг электрон тузилишини валент боғланиш ва молекуляр орбиталлар назарияси асосида тушунтириш мумкин. Металлларнинг валент поғонасидаги электронлари кристаллнинг умумий энергетик ҳолатида жойлашади. Иккита металл атоми бир-бирига яқинлашганда (масалан, литий молекуласини ҳосил бўлишида умумий молекуляр орбиталлар ҳосил бўлишини эсланг) иккита янги молекуляр орибиталлар ҳосил бўлиб, улардан бири боғловчи ва иккинчиси эса бўшаштирувчи хусусиятга эга бўлади. Иккита электрон энергияси паст бўлган боғловчи молекуляр орбиталда жойлашади. Кристаллдаги  $N$  дона металл атомлари  $N$  та шундай МО лар ҳосил қилади. Улардан  $0,5N$  қисми электронлар билан ишғол этилади, яна  $0,5N$  қисми бўш қолади. Бу икки ҳолат VIII.1-расмнинг  $a$  ва  $b$  чизмасида келтирилган.  $ns$ - ва  $(n-1)d$ -атомлардан ҳосил бўлган орбиталлардан ташкил бўлган МО лар бир-бирига жуда яқин бўлган энергетик ҳолатларда (уларда қўшни энергетик сатҳларнинг энергетик фарқи  $10^{-23}$  эВ га яқин бўлади) жойлашади. Бу вазият металлларда электронларнинг «умум-



VIII.1-расм. 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 па-стки 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  $\Delta E$  катта бўлса бундай моддалар **изолятор** хусусиятига эга бўлади, уларда **тақиқланган зона** қиймати 2 эВ дан катта бўлади (расмнинг г- ҳолати). Ярим ўтказгичларда  $\Delta E$  нинг қиймати кичикроқ бўлади. Моддалардаги қўзғалган 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 максимал 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 ( $Li_2$  учун)  $2,9 \cdot 10^{-19}$  Ж гача (кристалл ҳолатдаги Li учун) ортади.

Куйидаги элементлар ярим-ўтказгичлар жумласига киради.

B ( $\Delta E=1,1$  эВ); C ( $\Delta E=1,2$  эВ); S ( $\Delta E=2,5$  эВ); Ge ( $\Delta E=1,1$  эВ); Si ( $\Delta E=0,8$  эВ); P ( $\Delta E=1,5$  эВ); As ( $\Delta E=1,2$  эВ); Se ( $\Delta E=1,7$  эВ); Te ( $\Delta E=0,36$  эВ); Sb ( $\Delta E=0,08$  эВ); J ( $\Delta E=1,25$  эВ).

Атом  $p$ -электронлар сони ортуви билан  $\Delta E$  нинг қиймати тезда ўзгариб кетади. Куйидаги жадвалда  $\Delta E$  қийматлари ва ўтказгич зонанинг  $1 \text{ см}^3$  ҳажмида бўлган электронлар сони кўрсатилган.

$\Delta E$ , эВ	5	3	2	1	10,75	0,51	0,1
$1 \text{ см}^3$ даги электронлар сони	$10^{-35}$	$10^{-6}$	$10^2$	$10^{11}$	$10^{13}$	$10^{15}$	$10^{18}$

### VII.3. МЕТАЛЛАРНИНГ ТАБИАТДА УЧРАШИ

Нодир металлар — олтин, платина, кумуш (баъзан мис, қалай, симоб) табиатда эркин, яъни **туғма 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 — қум, лой, оҳақтош 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** ( $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ ), **магнитли темиртош** ( $Fe_3O_4$ ), **алюминий рудаси — боксит** ( $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ), **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,

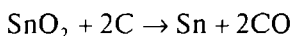
ҳаво кислороди таъсир этмаган, шунинг учун улар **бир-ламчи** тоғ жинслар деб юритилади. Мисол учун, **мис колчедани** ( $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$ ), **мис ялтироғи** ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), **киноварь** ( $\text{HgS}$ ), **қўрғошин ялтироғи** ( $\text{PbS}$ ), **рух алдамаси** ( $\text{ZnS}$ ) 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** ( $\text{NaCl}$ ), **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** ( $\text{ZnCO}_3$ ) ва бошқалар.

#### VIII.4. МЕТАЛЛАРНИНГ ОЛИНИШИ

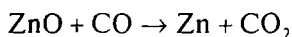
Рудалардан металллар ажратиб олишнинг бир неча усули мавжуд. Бу усуллар қайтарилиш, термик парчаланиш ва алмашиниш жараёнларига асосланган. Саноатда бу жараёнлар металлургиянинг турли кўринишлари — **пирометаллургия**, **гидрометаллургия**, **электрометаллургияда** амалга оширилади.

Қайтариш жараёнларига қуйидаги реакциялар мисол бўлади:

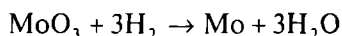
1. Қалайнинг кўмир билан қайтарилиши:



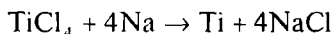
2. Рух оксиднинг углерод(II) оксид билан қайтарилиши:



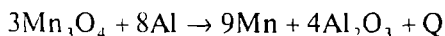
3. Молибден оксиднинг водород билан қайтарилиши:



4. Титан хлориднинг натрий таъсирида қайтарилиши:

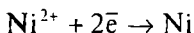


5. Металл оксидларнинг Si, Al, Mg ва бошқалар таъсирида қайтарилиши:

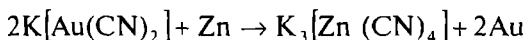


Охирги реакция **алюминотермия** реакцияси деб аталади.

6. Металл ионларининг катодда қайтарилиши:

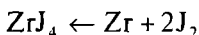


7. Нодир металлларнинг комплекс бирикмалардан қайтарилиши:

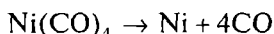


Термик парчаланиш жараёнларига қуйидаги реакциялар мисол бўлади:

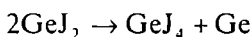
1. Цирконий(IV) йодиднинг чўғланган вольфрамда термик парчаланиши:



2. Никель карбонилнинг термик парчаланиши:



3. Германий(II) йодиднинг юқори температурада парчаланиши:



Термик парчалаш йўли билан, булардан ташқари, Cr, Ti, V, Nb ва Ta каби 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 буғлари 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 пасайиши билан ортади, ниҳоят, мутлақ нолга яқин температурада металлларнинг электр ўтказувчанлиги чексиз

катта 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.

**Металлларнинг иссиқлик ўтказувчанлиги.**

Металлларнинг 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. Металлларни иссиқлик ўтказувчанлиги жиҳатидан қуйидаги қаторга териш мумкин:

Ag, Cu, Au, Zn, Ni, Fe, Pt, Hg

Металлар орқали иссиқлик ўтишида ҳам электронлар иштирок этади. Улар кристалл панжара ичида ҳаракатланиб, иссиқлик энергиясини металлнинг иссиқ қисмидан совуқ қисмига ўтказади.

Металлларнинг муҳим физик хоссаларига уларнинг магнит хоссалари, пластиклиги, қаттиқлиги, зичлиги, суюқланиш ва қайнаш температуралари киради.

Солиштирма массаси 5 дан кичик бўлган металллар **енгил**, 5 дан катталари **оғир** металллар дейилади. Суюқланиш температураси 800 °С дан паст бўлган металллар **осон суюқланувчан**, 800 °С дан ортиқ бўлганлари **қийин суюқланувчан** металллар дейилади.

Металлларнинг заррачалари буғ ҳолатида бир атомли молекулалардан иборат.

Темир ва унинг қотишмалари **қора металллар** деб, қолган металллар эса **рангли металллар** деб юритилади, фақат нодир металллар — Au, Ag, Pt, Ir бунга кирмайди.

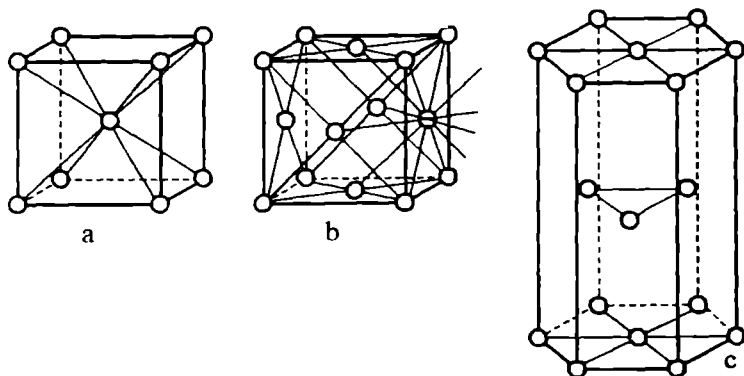
V, Mo, Be, Jn, Zn, La, Nb, Re, Ge, Ga, Tl ва бошқалар **нодир металллардир**. «Нодир металллар» ибораси шартли бўлиб, металл рудаларининг қанчалик топилиши ва тоза металл ажратиб олиш усулларининг такомиллашганлигига боғлиқ: бир вақтлар «нодир металл» д.б. ҳисобланган титан эндиликда бу қаторга кирмайди.

## VIII.6. МЕТАЛЛАРНИНГ КРИСТАЛЛ ТУЗИЛИШИ

Деярли барча металллар кристалл ҳолатда бўлади. Металлар суяқ фазада кристалланганида турли шаклдаги майда **поликристаллар ҳолига ўтади**. Махсус тажрибалар ёрдамида бир хил шаклдаги йирик монокристаллар ҳосил қилиш мумкин.

Металлар 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,  $\beta$ -Co,  $\beta$ -Ge, Ir, Ni лар шу шаклда кристалланади; ҳар қайси заррачанинг координацион сони 12 га тенг (VIII.2-расм, b).



VIII.2-расм. Металлар кристалл панжараларининг асосий турлари.

2. **Ҳажмий марказлашган куб**. Диагоналларининг кесишган жойида 1 та заррача, кубнинг чўққиларида 8 та заррача бўлади. Ba, Sr, Cs,  $\alpha$ -Fe,  $\beta$ -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,  $\alpha$ -Ge,  $\alpha$ -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-сиқликни бир йўналишда яхши, иккинчи йўналишда ёмон ўтказиши. Ташқи шароит (температура ва босим) ўзгарганда баъзи металлларнинг кристалл панжаралари қайта қурилади, бир шаклдан бошқа шаклга ўтади; улар ҳатто аллотропик шакл кўринишларини ҳам ўзгартириб юборади.

### VIII.7. МЕТАЛЛАРНИНГ МАГНИТ ХОССАЛАРИ

Баъзи металллар **диамагнит** (магнит майдондан итариладиган) ва баъзи металллар **парамагнит** (магнит майдонига тортиладиган) бўлади. Диамагнит металллар жумласига мис, кумуш, олтин, рух, кадмий, симоб ва цирконий қиради.

Парамагнит металллар жумласига эса скандий, иттрий, лантан, титан, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден, вольфрам, марганец, рений, рутений, родий, палладий, осмий, иридий ва платина қиради.

Темир, кобальт, никель ферромагнит металллар бўлиб, улар магнитга кучли сезгирлик намоён қилади.

Валент қобиқчасида тоқ электронлари бўлмаган металллар диамагнит, тоқ электронга эга бўлган металлларда парамагнит хусусият кузатилади.

### VIII.8. МЕТАЛЛАРНИНГ КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ

Металллар учун кимёвий жараёнда фақат мусбат оксидланиш даражасини намоён қилиш хосдир. Барча металлларнинг биринчи электронини тортиб олиш учун ионланиш потенциали металлмасларникига қараганда анча паст, уларнинг электронга мойиллиги ҳам жуда кичик ва шу сабабли улар кимёвий жараёнларда **электрон донорлик** хоссаларини намоён қиладилар, улар учун фақат **мусбат оксидланиш даражасигина** намоён дидир.

Металлларнинг нисбий электрманфийликлари металлмасларникидан кичик бўлгани сабабли мураккаб заррачаларда (мураккаб анионларда, масалан,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  ёки ацидокомплексларда, масалан,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  мусбат заряд маркази бўлади. Фақат оралиқ металл ва металлмаслар оралиғига хос хусусиятларга эга бўлган чегара элементлари (масалан, Sn, Sb, Po ва шуларга ўхшашлар) расман

манфий оксидланиш даражасига эга деб қараладиган гидридлар ҳосил қилсалар ҳам, улардаги кимёвий боғланиш деярлик ковалент хусусиятга эга бўлади. Металлар билан металлмаслар орасида кескин чегара ўтказиш қийин, шу сабабли иккита бир-бирига қарши вазият бўлган ҳолат учун куйида схематик равишда хоссаларни солиштириш жадвалини келтирамиз.

VIII.1-жадвал

**Металл ва металлмаслар хоссаларининг кимёвий тавсифи**

№	Хоссалар	Металлар	Металлмаслар
1.	Оддий моддалар заррачалари орасидаги боғланиш	Металлик (катион-электрон)	Кутбли ёки кутбсиз ковалент
2.	Оксидланиш даражасининг ишораси	Мусбат	Мусбат ёки манфий
3.	Гидроксидларининг хусусияти	Паст оксидланиш даражаси учун асослик	Кислоталик хусусият
4.	Электрнейтрал атомлар: — оксидловчилик хоссаси — қайтарувчилик хоссаси	Йўқ  Яққол кўринади	Яққол кўзга ташланади  Металларга нисбатан кучсиз
5.	Максимал оксидланиш даражасидаги заррачалари учун: — оксидлаш хоссаси — қайтариш хоссаси	Кучли Йўқ	Яққол кўзга ташланади Йўқ
6.	Манфий зарядланган ҳолда: оксидлаш хоссаси қайтариш хоссаси	Бўлмайди Кўп кузатилади Кучли	

Юқорида санаб ўтилган хоссалар металлар хусусияти билан боғланиши ўзгариб бориш қонунияти куйидаги жадвалда акс эттирилган.



**Баъзи металлларнинг электрофиллик  
(«аслик» ёки «нодирлик») хусусиятларининг ўзгариши**

Хосса	Li	K	Rb	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
$-E_{Me^{n+}/Me, Вt}^{\circ}$	3,02	2,92	2,93	2,71	2,34	1,67	1,18	0,70	0,74	0,44	0,25	0,14	0,13	0	-0,34	-0,80	-0,86	-1,20	-1,50
Хоссалар	Металлар			Металлмаслар															
Электронга мойиллик ("нодирлик")	ортиб боради →																		
Қайтарувчилик активлиги	камайиб боради →																		
Металл ионларининг оксидловчилиги	ортиб боради →																		
Кислород таъсирида оксидланиши	Ҳавода осон оксидланади			Оддий шароитда ҳаво кислороди таъсирида оксидланади						—			Қиздирилганда оксидланади			Оксидланмайдилар			
Сув билан реакцияга кириши	Оддий шароитда сувдан водородни сиқиб чиқаради			Фақат юқори температурада сувдан водородни сиқиб чиқарадилар						—			Сувдан водородни сиқиб чиқармайдилар						
Кислоталарга муносабати	Водородни сувдан сиқиб чиқаради; кислоталардан водородни сиқиб чиқаради ва туз ҳосил қилади ( $H_2SO_4$ нинг суюғидан ва $HNO_3$ дан ташқари)			—						—			Водородни сиқиб чиқармайдилар						
													$HNO_3$ ва конц $H_2SO_4$ да оксидланадилар			$HNO_3$ ва конц $H_2SO_4$ лар оксидлай олмайди.			

Кўпчилик 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 ( $Y_{окс}:Y_M$ ) катталигига боғлиқ. Агар бу нисбат 1 дан катта бўлса, оксид парда мустақкам 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. Гидроксокомплекслари сувда яхши эрийдиган металллар ишқор ҳосил қиладилар. Электрокимёвий кучланиш қаторида водородгача бўлган металллар кислоталар (оксидловчи хоссага эга бўлмаган — HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) таъсирида оксидланади, кўпинча анион ҳолидаги комплексларнинг ҳосил бўлиши бунга ёрдам беради.

Суюлтирилган нитрат кислота кўпчилик металлларни эритиши. Паст валентли бирикмаларнинг катион ҳолатидаги бирикмалари, юқори оксидланиш даражасига эга бўлган металлларнинг анион комплекслари (масалан, Re — ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>) ҳолига ўтказилади.

Баъзи металллар суюлтирилган нитрат кислотада яхши эриб катион комплекс ҳосил қилса ҳам, концентранган нитрат кислота уларни пассив ҳолатга ўтказиши (Fe, Al, Cr).

Пассив металллар (Au, Pt) ни эритиш учун кучли оксидловчи HNO<sub>3</sub> дан ташқари шу металлларнинг сувда яхши эрийдиган ацидокомплекслар (ёки бошқа ҳосилалар) ҳосил қилувчи лиганд аралашмаси бўлган аралашма «з а р с у в и» (HNO<sub>3</sub>+HCl) ёки бошқа системалар (HNO<sub>3</sub>+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

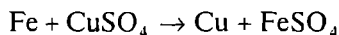
хос асослар ҳам ҳосил қиладилар. Қўшимча группача элементларида (I—III группалардан ташқари) эса бу қонуният тескари тартибда ўзгаради. *d*- ва *f*-элементларнинг ҳар бирида оксидланиш даражаси ортиб бориши тартибида оксидларнинг асос → амфотер → кислота хусусиятларига ўтиши кузатилади.

Металл ионларининг радиуси қанча катта ва заряди кичик бўлса, металл гидроксидининг асослик хоссаси шунча кучли бўлади ва аксинча.

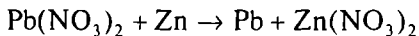
Элементларнинг гидратларида кўзга ташланадиган ҳолатлардан баъзиларига қисқача тўхталиб ўтамиз: асослик хоссалари юқори бўлган металлларнинг гидроксидлари сувли эритмаларда фақат гидратланган шаклда — **аквакомплекслар** катиони ҳолида бўлади. Агар катион заряди катта бўлса (**оралиқ металллар**) эритмада аквакомплекслардан ташқари **оксо-катионлар** (масалан, **ванадил, уранил, титанил** ва ҳоказо) ҳолида, *p*-элементларда эса *ил*-катионлар (масалан, тионил  $\text{SO}^{2+}$ , сульфурил  $\text{SO}_2^{2+}$  антимоил  $\text{SbO}^+$  висмутил  $\text{BiO}^-$ ) ҳолида мавжуд бўлади.

#### **Металларнинг кучланишлар қатори.**

Ҳар қандай актив металл ўзидан кўра пассивроқ металлнинг тузи таркибидан сиқиб чиқаради. Масалан, темир ўзига қараганда пассив бўлган миснинг тузлари таркибидан сиқиб чиқаради:



Шунингдек, агар қўрғошин эритмасига рух метали туширилса, қўрғошин рухга қараганда пассив бўлгани учун рух қўрғошинни унинг тузи таркибидан сиқиб чиқаради:

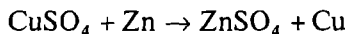


Металларнинг бу хоссасига асосланиб, металлларни Бекетов куйидаги қаторга жойлаган:

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H<sub>2</sub>, 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 яасасак, актив металл манфий кутб (анод) ва нодир металл мусбат кутб (катод) вазифасини бажаради. Масалан,  $\text{CuSO}_4$  эрит-

масига мисни,  $ZnSO_4$  эритмасига туширилган рух билан бирлаштириб Якоби элементини ҳосил қилсак,  $Cu$ - мусбат,  $Zn$ -манфий кутбли 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 элементда 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 ўзидан 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 кутбли 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 потенциали** 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.  $20^\circ \text{C}$  учун Нернст формуласи қуйидаги шаклни олади:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg C$$

Агар  $C=1$  моль·л<sup>-1</sup> га тенг бўлса,  $E=E_0$  бўлади. Демак, металл ионлари концентрацияси  $1$  моль·л<sup>-1</sup> 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·л<sup>-1</sup> эритмасига туширилади ва потенциали 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:

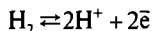
$$E = E_1 - E_2$$

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нинг таркибида  $1$  моль·л<sup>-1</sup> 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·л<sup>-1</sup> бўлса,  $E=E_0=0$  дир.

Водород электрод ва синалаётган металлнинг стандарт электродидан иборат гальваник элементнинг ЭЮКини ўлчаб, аини металлнинг стандарт электрод потенциални бевосита ҳисоблай оламиз. Амалда қулайлик туғдириш мақсадида водород электрод ўрнида стандарт каломель электроддан фойдаланилади. унинг стандарт электрод потенциалли 0,282 Вольт (25°C да), масалан, рухнинг стандарт электрод потенциалли ўлчаш учун  $ZnSO_4$  нинг 1 моль·л<sup>-1</sup> концентрацияли эритмасига рух пластинкаси туширилиб, бу электрод стандарт каломель электрод билан туташтирилади, натижада



дан иборат гальваник элемент ҳосил бўлади. Тажриба асосида бу элементнинг ЭЮК қиймати 1,042 вольтга тенглиги аниқланган. Демак:  
 $1,042 = 0,282 - E^0_x$

Бу ерда:  $E^0_x$  — рухнинг стандарт электрод потенциалли.

Бундан  $E^0_x = 0,282 - 1,042 = -0,76$  Вольт келиб чиқади.

Шу усулда барча металлларнинг стандарт электрод потенциаллари топилган. VIII.3-жадвалда энг муҳим металлларнинг стандарт электрод потенциаллари келтирилган.

Металлларнинг стандарт электрод потенциаллари маълум бўлганидан кейин, ҳар қандай гальваник элементнинг ЭЮК қийматини ҳисоблай оламиз.

Юқоридаги жадвалда келтирилган металлларни стандарт электрод потенциаллари ўсиши тартибида бир қаторга терсак металлларнинг кучланишлар қатори келиб чиқади.

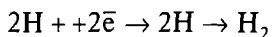
## VIII.10. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Қиздириб суюқлантирилган электролит ёки унинг сувдаги эритмаси орқали электр токи ўтганида содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари **электролиз** деб аталади. Электролиз назариясини тушуниш қийин эмас. Маълумки, ҳар қандай электролит эритмасида катион ва анионлар бўлади. Катион ва анионлар эритмада тартибсиз ҳаракат қилади. Агар ана шундай эритмага мусбат ва манфий электродлар (анод ва катод) туширилса, эритмадаги ионлар ҳаракати маълум тартибга тушади: анионлар анодга, катионлар катодга томон ҳаракат қилади. Катионлар катодга бориб, ундан электрон олади, анионлар эса ортиқча электронларини анодга беради; катодда қайтарилиш, анодда оксидланиш жараёни содир бўлади. Натижада, электролиз маҳсулотлари эркин ҳолда ажралиб чиқади ёки ўзаро (ёки эритувчи билан) кимёвий реакцияга киришади. Кўпинча, туз, кислота ва ишқорлар электролиз қилинганда, ўша моддалар таркибига кирган элементлар ажра-

Электрод	Электрод жараён	$E_0$ , Вольт
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Li	-3,02
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ K	-2,92
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ca	-2,87
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Na	-2,71
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Mg	-2,34
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Al	-1,67
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Mn	-1,18
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn	-0,76
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>2+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Cr	-0,74
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0,44
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cd	-0,40
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Co	-0,28
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ni	-0,25
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Sn	-0,14
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Pb	-0,13
2H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub>	0
Sb <sup>3+</sup> /Sb	Sb <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Sb	+0,20
Bi <sup>3+</sup> /Bi	Bi <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Bi	+0,22
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu	+0,34
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ag	+0,80
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Hg	+0,86
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ⇌ Au	+1,50
Au <sup>+</sup> /Au	Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au	+1,70

либ чиқмасдан, катодда водород ва анодда кислород ажралиб чиқади. Масалан, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> каби моддаларнинг эритмалари электролиз қилинганда водород ва кислород ажралиб чиқади. Бунинг сабаби шундаки, эритмада электролит ионлари билан бирга сув ионлари (H<sup>+</sup> ва OH<sup>-</sup>) ҳам бўлиб, водород ионлари катодга, гидроксил ионлари эса анодга томон ҳаракат қилади. Шундай қилиб, катодга икки ион: металл иони ва водород иони келиб нейтралланиши мумкин. Булардан қайси бирининг аввал нейтралланиши уларнинг стандарт потенциалига, концентрациясига ва баъзан электрод қандай моддадан

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 симобгаги эритмаси) ҳосил бўлади.

Металларнинг 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.

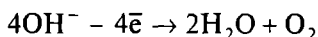
Темир, никель бирикмаларининг электролизида ҳам, шу ҳодиса юз беради. Бу ҳолатни **ўта кучланиш** ҳодисаси деб аталади.

Агар электролиз жараёни индеферент (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 гази 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

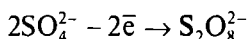


таркибида кислород бўлса, яъни анион кислородли ксилота қолдиғи бўлса (масалан,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ва ҳоказо), электролиз вақтида анодда кислород гази ажралиб чиқади. Бунинг сабаби гидроксил ионларининг зарядсизланишидир:



Гидроксид ионлари парчаланган сари сувнинг янги-янги молекулалари диссоциланаверади; натижада анод яқинида водород ионларининг концентрацияси ортиб кетади.

Лекин таркибида кислород бўлмаган анионлар (масалан,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) электролиз вақтида ўз 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:

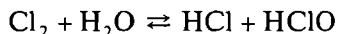
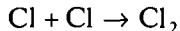
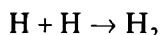


Электролиз вақтида бирламчи ва иккиламчи жараёнлар боради. Электр токи таъсирида ионларнинг электрон бириктириб олиш ёки электрон бериш ҳодисаси бирламчи жараёндир. Лекин кўпинча, бирламчи жараён натижасида ҳосил бўлган нейтрал заррачалар иккиламчи жараёнга, яъни кимёвий жараёнга учрайди. Масалан,  $\text{HCl}$  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 металллар 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  $\text{NiSO}_4$  эритмаси электролиз қилинса, катодда никель ажралиб чиққанлигидан катод сирти никель билан қопланади, анод эса эриб  $\text{NiSO}_4$  га айланади. Натижада эритмадаги  $\text{NiSO}_4$  нинг миқдори ўзгармай қолади.

Изоҳ этилган ҳолат электролиз жараёнидан металлларни эрувчан аноддаги кўшимчалардан 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 куйидаги 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  $t$  билан ишораласак, Фарадейнинг 1-қонуни куйидагича ёзилади:

$$m = KQ = K i \cdot t$$

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  $\text{AgNO}_3$ , иккинчи идишга  $\text{HCl}$ , учинчи идишга  $\text{CuSO}_4$ , тўртинчисига  $\text{FeCl}_3$  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:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot i \cdot \tau}{96500}$$

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» ( $\eta$ ) 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:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot i \cdot \tau}{96500}$$

Бинобарин:

$$\eta = \frac{m_a \cdot 96500}{i \cdot \tau \cdot \mathcal{E}} \cdot 100\% \text{ га эга бўламиз.}$$

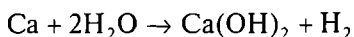
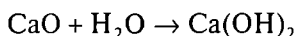
### VIII.12. МЕТАЛЛАРНИНГ СУВГА ТАЪСИРИ

Биринчи қарашда Н.Н. Бекетовнинг активлик қаторида водороддан чапга жойлашган барча металлар сувдан водородни сиқиб чиқаради, деган хулосага келиш мумкин. Агар нейтрал сувда водород ионлари концентрацияси  $[H^+]=10^{-7}$  моль·л<sup>-1</sup> 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.

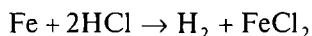
Демак, металларнинг активлик қаторида қадмийдан чапга жойлашган металларгина сувдан водородни сиқиб чиқара олади. Амалда металлар сув билан реакцияга киришишдан аввал металлнинг сирти оксид пардадан озод бўлиши керак, бундай пардани баъзан сувнинг ўзи йўқотади. Масалан, сувга кальций металл ташланганида куйидаги икки реакция боради:



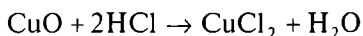
Темир ва рух металлари сиртидаги оксид пардани одатдаги температурада сув йўқота олмайди. Шунинг учун бу металлар фақат сув буғи билан реакцияга кириша олади. Ишқорий ва ишқорий-ер металлар одатдаги температурадаёқ сувдан водород чиқаради.

### VIII.13. МЕТАЛЛАРГА КИСЛОТАЛАРНИНГ ТАЪСИРИ

Металларнинг активлик қаторида водороддан чапда жойлашган барча металлар кислоталардан водородни сиқиб чиқара олади. Масалан:

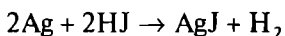


Баъзан металл сиртидаги оксид парда металларнинг кислотада эришига ёрдам беради. Масалан, мис сиртидаги оксид CuO хлорид кислотада эриганидан кейин металл яна ҳаво кислороди таъсирида оксидланади, ҳосил бўлган оксид яна HCl да эрийди:



Шундай қилиб, мис  $\text{HCl}$  да эришни давом эттираверади. Бу реакциянинг тезлиги шунчалик секин бўлиши сабабли уни қисқа вақт давомида сезиб бўлмайди.

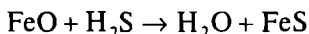
Металларнинг активлик қаторида водороддан ўннга жойлашган металлар водород галогенидлар билан реакцияга киришиб, чўкмалар ҳосил қилади, масалан:



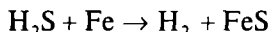
$\text{AgJ}$  нинг тўйинган эритмасида кумуш ионлари концентрацияси  $10^{-16}$  моль·л<sup>-1</sup> бўлгани учун, кумушнинг электрод потенциали:

$$E = 0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-16} = -0,144 \text{ В дир.}$$

Демак, бундай шароитда кумуш металларнинг активлик қаторида водороддан бир оз чапга жойланади, шунинг учун  $\text{HJ}$  дан водородни сиқиб чиқара олади. Водород галогенидлардан фторид кислота металлар билан анча суст таъсирлашади. Сульфид кислота аввал сиртидаги оксид билан реакцияга киришади:

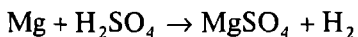


сўнгра темирнинг ўзига таъсир этади:



Шунинг учун таркибида  $\text{H}_2\text{S}$  бўлган сув таъсирида буг қозонлари ва найларда металлнинг емирилиб ишдан чиқиши кузатилади.

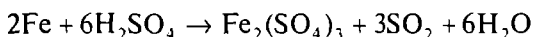
Металларга сульфат кислота таъсирида ҳосил бўладиган моддаларнинг таркиби айни металлнинг активлигига, кислота концентрациясига ва температурага боғлиқ. Суюлтирилган сульфат кислота фақат водороддан актив бўлган металлар билан реакцияга киришиб, ўша металлнинг сульфат тузи ва водородни ҳосил қилади. Масалан:



Концентранган сульфат кислота актив (ишқорий ва ишқорий-ер) металлар билан шиддатли равишда реакцияга киришиб, металлнинг сульфат тузи, водород сульфид ва бошқа моддалар ҳосил қилади. Концентранган сульфат кислота совуқда  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Al}$  каби металларни пассивлайди, яъни металл сиртида металлни сульфат кислота ва

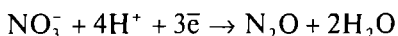
бошқа суюлтирилган кислоталар таъсиридан ҳимоя қиладиган парда ҳосил бўлади ва натижада металлнинг ўзи пассив бўлиб қолади. Масалан, пассивланган темир ҳатто мис сульфат эритмасидан мисни ҳам сиқиб чиқара олмайди.

Қайноқ концентрланган  $\text{H}_2\text{SO}_4$  барча металллар билан (ҳатто  $\text{Au}$  ва  $\text{Pt}$  билан) реакцияга киришади. Ўзгарувчан валентли металллар концентрланган  $\text{H}_2\text{SO}_4$  да эритилса, бу металлнинг юқори оксидланиш даражасига эга бўлган бирикмалари ҳосил бўлади. Масалан:

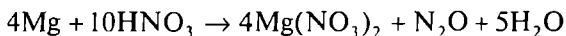


Рух, алюминий ва магний қайноқ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  билан реакцияга киришганида, бу металлларнинг сульфатларидан ташқари  $\text{H}_2\text{S}$  ва  $\text{SO}_2$  лар ҳосил бўлади.

$\text{HNO}_3$  металллар билан реакцияга киришганида ҳеч қачон водород ажралиб чиқмайди. Бунинг сабаби нимада? Текширишларнинг кўрсатишича металл заррачалари  $\text{NO}_3^-$  ва  $\text{H}^+$  ионлари билан тўқнашганида, у  $\text{NO}_3^-$  ионларига электронлар беради:



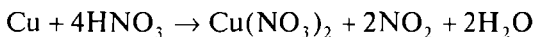
Металлларга  $\text{HNO}_3$  таъсир эттирилганда ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг таркиби металлнинг активлигига, кислота концентрациясига ва температурага боғлиқ. Нитрат кислота актив металллар таъсирида  $\text{N}_2\text{O}$  га айланади; масалан:



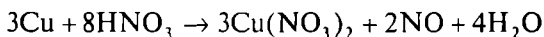
Суюлтирилган нитрат кислота магний, кальций ва бошқа актив металллар билан реакцияга киришганда ўша металлнинг нитрат тузи ва аммоний нитрат ҳосил бўлади, масалан:



Концентрланган  $\text{HNO}_3$  пассив металллар билан реакцияга киришганда нитрат тузидан ташқари  $\text{NO}_2$  ҳам ҳосил бўлади, масалан:



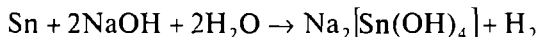
Суюлтирилган  $\text{HNO}_3$  пассив металллар билан реакцияга киришганда  $\text{NO}$  ҳосил бўлади, масалан:



Ўзгарувчан валентли металллар  $\text{HNO}_3$  билан реакцияга киришганда ҳамма вақт металллар ўзининг максимал оксидланиш даражасига эришади.

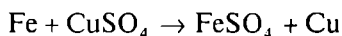
#### VIII.14. МЕТАЛЛАРНИНГ АСОСЛАР БИЛАН РЕАКЦИЯСИ

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  $\text{Al}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$  лардир. Масалан:



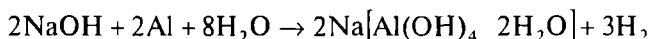
#### VIII.15. МЕТАЛЛАР БИЛАН ТУЗЛАР ЭРИТМАЛАРИНИНГ ЎЗАРО ТАЪСИРИ

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  $\text{NaOH}$  билан  $\text{Al}$  орасида қуйидаги реакция боради:



#### VIII.16. МЕТАЛЛАР КОРРОЗИЯСИ

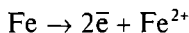
Кўпчилик металллар ҳаво, сув, кислота, ишқор ва тузларнинг эритмалари таъсирида емирилади. Бу ҳодиса **коррозия** дейилади (лотинча *corrodere* — емирилиш сўздан келиб чиққан). Коррозия ўзининг физик-кимёвий тавси-

фи жиҳатидан икки хил бўлади: кимёвий ва электрокимёвий коррозия.

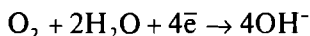
Коррозиянинг қайси турини содир бўлиши металлни қуршаб турган ташқи муҳитга боғлиқ. Металлга қуруқ газлар (масалан: кислород, сульфид ангидрид, водород сульфид, галогенлар, карбонат ангидрид ва ҳ.к.), электролит бўлмаган суюқликлар таъсир этганда **кимёвий коррозия** содир бўлади. Бу ҳодиса айниқса юқори 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 нами 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:

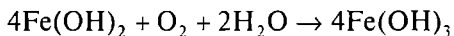


Бу электронлар катод сиртида ҳаво кислородини қайтаради:

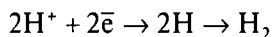




$\text{Fe}^{2+}$  ионлари  $\text{OH}^-$  ионлари билан бирикиб,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ни ҳосил қилади,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  эса ҳаво кислороди ва нам таъсиридан  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  га айланади:



Натижада темир коррозияга учрайди. Агар водород ионлари мўл бўлса, темирдан 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  $\text{Fe}_3\text{C}$  кўшимчаси бўлади. Пўлат электролит эритмаси қуршовида бўлганида, темир анод ва цементит эса катод вазифасини ўтайди. Бундай гальваник элемент ишлаганида электронлар темирдан  $\text{Fe}_3\text{C}$  га томон ҳаракат қилади ва унинг сиртидаги кислород билан сувни  $\text{OH}^-$  ионларига айлантиради:  $\text{H}^+$  ионлари эса  $\text{H}_2$  га қадар қайтарилади. Пўлат таркибидаги темир  $\text{OH}^-$  ионлар билан бирикиб,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  га, сўнгра кислород ва нам таъсирида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  га айланади. Натижада пўлат коррозияланади.

Темир қалайга тегиб турса, коррозия темир мисга тегиб тургандагига қараганда сустроқ содир бўлади, темир рухга тегиб турса ҳеч зангламайди, чунки темир рухга қараганда пассивроқ металлдир: электролитлар иштирокида рух билан темир ҳосил қилган гальваник элементда рух — анод, темир — катод вазифасини бажаради. Рух сиртидан  $\text{Zn}^{2+}$  ионлар ажралиб чиқади. Улар эритмадаги  $\text{OH}^-$  ионлари билан бирикиб  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  га айланади.

### VIII.16.1. Металларни коррозиядан сақлаш

Металларни коррозиядан сақлаш учун бир қанча тадбирлар кўрилади:

**1) металл сиртини бошқа металл билан қоплаш.** Бу мақсадда ишлатиладиган металлнинг стандарт электрод потенциали металларнинг 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 ҳам-маси 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 мустақкамлигини 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) концентранланган 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 химоя пардалар ҳосил қилиш учун буюмга фосфат кислотанинг темирли ёки марганецли тузларининг қайноқ эритмаси билан ишлов берилади. 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 металлар ( $Zn$ ,  $Al$ ,  $Pb$ ) нинг коррозияси ортганда тезлашади.

Коррозияни тезлатувчи моддалар **коррозион активаторлар** деб аталади. Буларга фторидлар, хлоридлар, сульфатлар, нитратлар, қисман бромид ва йодидлар киради. Денгиз сувида хлоридлар кўп бўлгани учун металлар бу сувда кўл сувидагига қараганда тезроқ занглайдн.

Коррозион муҳитга қўшилганида металларнинг коррозиясини сусайтирадиган моддалар **коррозион ингибиторлар** деб аталади (лотинча *inhibeo* — тўхтатиш сўзидан олинган). Улар жумласига аминлар, мочевина, тиомочевина, сульфидлар, альдегидлар хроматлар, фосфатлар, нитритлар, силикатлар ва ҳоказолар киради. Масалан, темир ёки пўлат туширилган сувга 0,3—0,4%  $Na_2CrO_4$  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 металларни коррозиядан сақлаш учун ингибиторлар катта аҳамиятга эга. Бундай муҳитда металларнинг ингибиторлар иштирокида коррозиядан сақланиш сабаби шундаки, ингибитор фақат металл сиртига ютилиб, занг сиртини қопламайди. Юққа ингибитор қавати билан қопланган металл сиртига кислоталар таъсир эта олмайди. Шунинг учун коррозион ингибиторлар кенг кўламда қўлланилмоқда.

## VIII.17. МЕТАЛЛ ҚОТИШМАЛАР

Суюқ ҳолатдаги икки металл бир-бирига қўшилса, ўзаро аралашиб суюқ гомоген фаза ҳосил қилади. Кўп 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 марганецли бронза	Cu (~90), Al (8,5—9,5), Mn (1,5—2)	1060	Машиналар деталларини тайёрлашда
Бериллийли бронза	Cu (97,4—98), Be (2—2,6)	1000	Зарба таъсир этганида учкун 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 (15)	1040	Танга-чақа 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
Никелин	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 воситала- 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

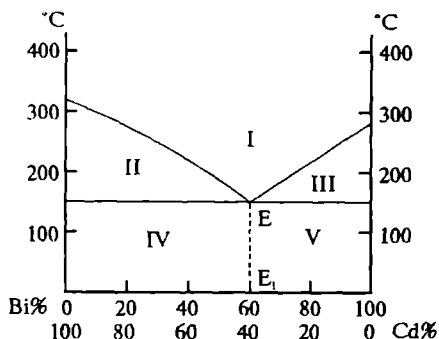
### VIII.17.1. Қотишмаларнинг ўлат диаграммалари

Металлар қотишмаларининг 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 услуги **физик-кимёвий анализ** деб аталади. Физик-кимёвий анализга 1913 йилда академик Н. С. Курнаков (1860—1941) асос солган. Системанинг таркибини абсциссалар ўқиға ва текширилаётган физик хосса қийматларини ординаталар ўқиға қўйиб, олинган нуқталарни бир-бири билан туташтириб, системанинг у ёки бу хоссасига оид **ҳолат 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 услуги 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 чинни ёки графит тигелларда қиздирилиб, суюқ ҳолатга келтирилади ва аста-секин совитиб, суюқ 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.5-жадвалда тоза висмут, тоза кадмий ва бу металлاردан 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 кўриб турибдики, қотишмада висмут миқдори ортиши 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 кўтарила боради ва ниҳоят висмутнинг миқдори 100% га етганда суюқланиш температураси 271°C га тенг бўлади. Бу диаграмма бир неча соҳага бўлинади:

биринчи соҳа — суюқ қотишмалар соҳаси. Бу температураларда ҳар қандай таркибга эга бўлган қотишма ҳам фақат суюқ ҳолатда бўлади; иккинчи соҳа — кадмий кристаллари ва суюқ эвтектик қотишмадан иборат;

учинчи соҳа — висмут кристаллари ва суюқ; эвтектик қотишмадан иборат;

тўртинчи соҳа — қаттиқ эвтектик қотишма ва кадмий кристалларидан иборат;

V соҳа — қаттиқ эвтектик қотишма ва висмут кристалларидан иборат; EE<sub>1</sub> чизиғи 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.

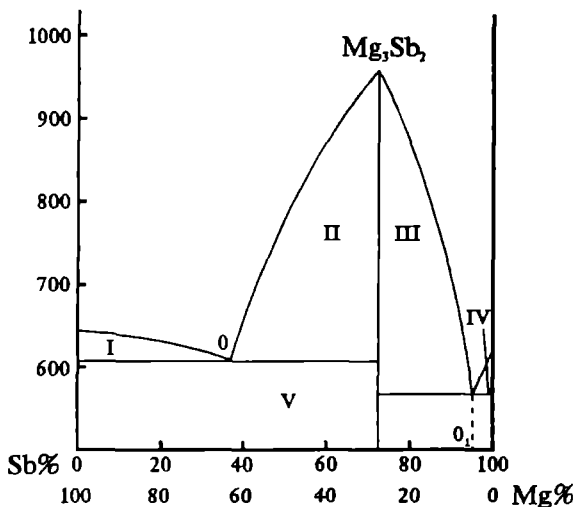
Қотишма таркиби. %		Суюқланиш температураси °С	Қотишма хусусияти
Со	В		
100	0	321	тоза кадмий
90	10	300	
80	20	280	
70	30	260	
60	40	230	
50	50	190	
40	60	146	эвтектик қотишма
30	70	170	
20	80	190	
10	90	225	
0	100	271	тоза висмут

Агар  $\text{Bi}-\text{Cd}$  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 суюқлаувчан 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 шакли олади. Агар бирикма таркибий қисмларга ажрала бошласа, максимум ясиладанади.

Мисол учун магний билан сурьма қотишмаларини кўриб чиқамиз (VIII.4-расм). Магний ва сурьма ўзаро бирикиб  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  формула билан ифодаланадиган кимёвий бирикма ҳосил қилади. Суюқланиш диаграммасида бу бирикма максимумга тўғри келади. У  $961^\circ\text{C}$  да суюқланади, яъни магний билан сурьмадан ҳосил бўлган қотишмаларнинг ҳаммасига қараганда юқори температурада суюқланади (магний  $651^\circ\text{C}$  да, сурьма  $631^\circ\text{C}$  да суюқланади).

Агар магний ва сурьма диаграммаси тик чизиқ билан икки қисмга бўлинса, бу қисмларнинг ҳар қайсиси ўзаро кимёвий бирикма ҳосил қилмайдиган металлларнинг қотишмалари диаграммасига ўхшашлигини кўриш мумкин. Диаграмманинг чап қисми  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  билан ортиқча миқдордаги магний тутган қотишмаларини кўрсатади. Чизиқ устидаги соҳа суюқ қотишмаларга, V соҳа эса қаттиқ қотишмаларга, O нуқтаси  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  билан Mg орасидаги эвтектикага тўғри келади. Бу эвтектика  $626^\circ\text{C}$  да қотади. I соҳа қаттиқ магний ва суюқ қотишмани кўрсатади. II соҳа икки фазали системага тўғри келади (қаттиқ фаза  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  бўлиб, суюқ фаза эса суюқ магний ва суюқ  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  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, суюқланиш 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  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  ва  $\text{CuMg}_2$  таркибига эга.

Энди икки металл ўзаро **қаттиқ эритма** ҳосил қиладиган ҳолатларни 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 кристалллар ҳосил қила олиши керак. Бундай системаларда бир модда заррачалари иккинчи модда заррачаларининг ўрнини алмаштирганлиги сабабли, қаттиқ фаза гомоген системани ташкил қилади. 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-

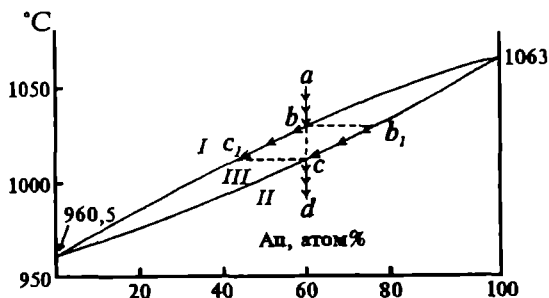


талл панжара тугунларида бир-бирининг ўрнини алмаштиради. Бунинг натижасида металлнинг кристалл панжарасида катта ўзгариш содир бўлмасин учун иккала металл атомларининг катталиклари бир-бирига яқин бўлиши (радиуслари орасидаги айирма 10—12% дан ортиқ бўлмаслиги) керак, агар радиуслар орасидаги айирма 12—15% дан ортиқ бўлса, бундай металллар бир-бирида маълум чегарага қадар эрийди.

Қаттиқ эритмалар ҳосил қиладиган икки таркибий қисмли системаларнинг суюқланиш диаграммаси юқорида кўриб ўтилган диаграммадан шу билан фарқ қиладики, қаттиқ эритма ҳосил бўладиган концентрациялар интервалида суюқ фазанинг қотиши ва қаттиқ фазанинг суюқланиши бошқа-бошқа 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 кристаллар 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, (*θ*) нуқтага тўғри келадиган температурада аралаш кристаллар ҳосил бўла бошлайди, шу вақтда биринчи навбатда (*θ*<sub>1</sub> нуқтада) ҳосил бўлган аралаш кристаллар таркибида 75% олтин бўлади. Қотиш жараёнида тўйинган эритма таркиби *b*C<sub>1</sub> чизиғи билан, қаттиқ фаза таркиби *b*<sub>1</sub>C чизиғи билан ўзгаради. Суюқ фазанинг охириги томчиси *c*<sub>1</sub> 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 бўлади. Металллар орасида ҳосил бўладиган қаттиқ эритмалар катта назарий ва амалий аҳамиятга эга. Ниҳоят шуни ҳам айтиб ўтамик, 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 Cu, 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  $E^+OH^-$  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 <sup>1</sup>	[He] 3s <sup>1</sup>	[Ar] 4s <sup>1</sup>	[Kr] 5s <sup>1</sup>	[Xe] 6s <sup>1</sup>	[Rn] 7s <sup>1</sup>

Хоссаси	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Ер қобилидаги миқдори (масса % улушида)	$3,4 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,6	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	—
Атомнинг радиуси, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,267	—
$M^{1+}$ ионининг радиуси, нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	—
НЭМ	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7
Ионланиш потенциаллари: $I_1$ , эВ $I_2$ , эВ	5,39 75,62	5,14 47,29	4,34 31,81	4,17 27,56	3,89 25,1	3,98 22,5
Оддий ҳолидаги зичлиги, г $\cdot$ см <sup>-3</sup>	0,53	0,97	0,86	1,53	1,9	—
Суюқланиш температура-си, °С	180,0	97,8	63,5	38,7	28,5	—
Қайнаш температура-си, °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 металлларнинг учувчан бирикмаларининг ҳаммаси ҳам алангани шу элементнинг ўзига хос бўлган рангга бўяйди ва бир неча кескин чизиқларга эга бўлган аланга спектрларини ҳосил қилади. Бундай спектрлар ёрдамида ишқорий металлларнинг ниҳоятда оз миқдорларини аниқлаш мумкин. Дарҳақиқат, рубидий ва цезий уларнинг аланга спектрларини текшириш натижасида кашф этилган. IX.2-жадвалда ишқорий металлларнинг 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 мустақкам 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:  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+3}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+3}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{-2}$  ва  $\text{Au}^{+3}$ .

IA группача элементларининг энг муҳим хоссалари IX.1-жадвалда келтирилган.

## IX.2. ЛИТИЙ. — Li,

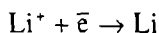
$Z=3$ . Табиий изотопларининг масса сони 6 ва 7. «Литос» сўзи юнонча «тош» демакдир. Литий элементига бу ном берилишининг сабаби калий каби элементлар ўсимликларнинг қулларида кашф этилган бир вақтда литий элементи ҳам п е т а л и т минерали таркибида топилган. Швед олими Арфведзон 1817 йилда Швециянинг Уто номли те-

мир конларидан чиқадиган петалит минералини анализ қилиб, анализ натижаларининг умумий миқдорига 4% этиш-маслигини 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**  $(\text{Li}, \text{Na})\text{AlSi}_4\text{O}_{10}$ , **литиофиллит**  $(\text{Li}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$  таркибли қўшалок туз ва бошқа минераллар таркибида ҳам литий учрайди.

**Олиниши.** Ҳозирги вақтда литий икки усул билан олинади.

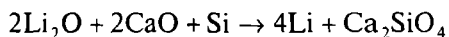
*I усул* — калий хлорид билан литий хлорид эвтектик қотишмасини 450—500 °С да суюқлантириб электролиз қилишдан иборат. Бунда катод сифатида темир, анод сифатида графит таёқчалар ишлатилади. Катодда литий томчилар ҳолида ажралиб чиқади:



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  $\text{LiCl}$  органик эритувчилар ёрдамида экстракция қилинади.

*II усул.* Кейинги вақтда вакуум техникасининг ривожланиши натижасида металлларни олишда янги усул **вакуум-металлургия** юзага келди. Бу усулда литий оксид билан оҳак аралашмаси алюминий ёки ферросилиций таъсирида  $1,3 \cdot 10^{-7}$  кПа вакуумда қайтарилади:



Жараён найсимон вакуум печда юқори температурада (950—1000 °С) олиб борилади; вакуум печь найининг бир учи сиртидан сув билан совитиб турилади. Реакция вақтида ҳосил бўлган литий печнинг совитиб турган қисмига

йиғилади. Реакция унуми 90% ни ташкил қилади. Литий ва-зелин 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  $\text{Li}_2\text{O}$  ва  $\text{Li}_3\text{N}$  ҳосил қилади. Шу хоссасига кўра ундан нодир газларни тозалашда фойдаланилади. Литий  $200^\circ\text{C}$  дан юқори температурада ёниб кетади. У фтор ва хлор атмосферасида уй температурасида алангланади. Бром ва йод буғларида ҳам ўз-ўзидан ёниб кетади. Қиздирилган олтингугурт, углерод, водород ва бошқа металлмаслар билан бевосита бирикади. Чўғ ҳолатида  $\text{CO}_2$  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  $\text{Li}^+$  ионига келиб қўшилиши қийинроқ бўлади.

Суюқлантирилган (сувсиз) тузларда эса литийнинг стандарт электрод потенциали  $-2,1 \text{ В}$  га тенг.

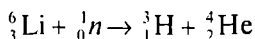
Литий билан магний орасида «диагональ» ўхшашлик кузатилади. Литий карбонат  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , литий фосфат  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  худди магнийнинг шундай тартибли тузлари каби сувда ёмон эрийди: литий ҳам худди магний каби аччиқтош ҳосил қилмайди.

Литий металллар иштирокида интерметалл бирикмалар ҳосил қилади. Масалан, литийнинг симоб билан ҳосил қилган бирикмалари:  $\text{LiHg}_2$ ,  $\text{LiHg}_3$ ,  $\text{LiHg}$ ,  $\text{Li}_2\text{Hg}$ ,  $\text{Li}_3\text{Hg}$ ,  $\text{Li}_6\text{HgI}$ ; магний билан  $\text{Li}_6\text{Mg}_2\text{I}$ ; алюминий билан  $\text{LiAl}$ ,  $\text{Li}_3\text{Al}$  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 заряднинг 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 **третий** ҳосил қилиш учун ишлатилади:



Бундан ташқари, литий гидрид ва литий боро-гидрид ракета-тар 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 рангга бўяйди. Шунинг учун у мушакбозликда ҳам қўлланилади.

**Литий бирикмалари.** Литий водород атмосфера-сида қиздирилса, рангсиз кристалл модда **литий гидрид**  $\text{LiH}$  ҳосил бўлади. Литий гидриднинг кристалл тузилиши худди ош тузиникига ўхшайди. У  $680^\circ\text{C}$  да суюқланади. Охириги ҳисоблашларга қараганда  $\text{LiH}$  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  $\text{LiAlH}_4$  олишга муваффақ бўлинди. Литий ёндирилса оқ рангли  $\text{Li}_2\text{O}$  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  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ҳосил бўлади, лекин у тезда  $195^\circ\text{C}$  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  $\text{NaOH}$  билан  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  орасида туради. Литий гидроксид сувда кам эрийди ( $0^\circ\text{C}$  да 100 г сувда 12,7 г  $\text{LiOH}$  эрийди). Сувдаги эритмадан литий гидроксид  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  шаклида кристалланади.

**Литий галогенлар билан бевосита бирикади.** Литий фторид  $\text{LiF}$  — оқ рангли кристалл модда; сувда оз ( $18^\circ\text{C}$  да 100 г сувда 0,27 г  $\text{LiF}$ ) эрийди. Унинг суюқланиш температураси  $870^\circ\text{C}$ , қайнаш температураси  $1681^\circ\text{C}$ . У ўз хоссалари билан литий хлорид, литий бромид ва литий йодидлардан фарқ қилади. Агар  $\text{LiF}$  ни  $\text{HF}$  билан аралаштирилса  $\text{LiHF}_2$  ҳосил бўлади.

$\text{LiF}$  кристаллари ультрабинафша нурларни жуда яхши ўтказди, шунинг учун у оптик асбоблар тайёрлашда қўлланилади.

**Литий хлорид** оқ гигроскопик модда,  $614^\circ\text{C}$  да суюқланади, сувда жуда яхши эрийди ( $0^\circ\text{C}$  да 100 г сувда 69,2 г  $\text{LiCl}$  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 ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ) кристалланади, литий хлорид эса кристаллгидратлар ҳолида кристалланади; бундан ташқари литий хлорид сувдаги эритмаларда аммиак билан комплекслар ҳосил қилади.

**Литий бромид**  $549^\circ\text{C}$  да суюқланади, сувда яхши эрийди ( $0^\circ\text{C}$  да 100 г сувда 143 г  $\text{LiBr}$  эрийди), сувдаги эритмалардан кристаллгидратлар ҳолида кристалланади. У ҳам, худди  $\text{LiCl}$  каби органик эритувчиларда яхши эрийди.

**Литий йодид**  $\text{LiI}$   $453^\circ\text{C}$  да суюқландиган кристалл молида, сувда яхши ( $0^\circ\text{C}$  да 100 г сувда 151 г  $\text{LiI}$ ) эрийди.



Сувдаги эритмалардан йодид кристаллгидрат  $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ҳолида кристалланади.

**Литий карбонат**  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  худди ишқорий-ер металлларнинг карбонатлари каби сувда оз ( $20^\circ\text{C}$  да  $100\text{ г}$  сувда  $1,33\text{ г}$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) эрийди. Унинг эрувчанлиги (шунингдек,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  нинг эрувчанлиги ҳам) температура ортиши билан камаяди. Ваҳоланки, бошқа ишқорий металллар карбонатларининг, масалан,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  нинг сувда эрувчанлиги катта ва температура ортиши билан ортади.

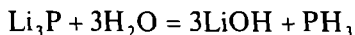
**Литий гидрокарбонат**  $\text{LiHCO}_3$  — ишқорий-ер металлларнинг гидрокарбонатлари каби сувда яхши эрийди. Ваҳоланки, бошқа ишқорий металлларнинг гидрокарбонатлари карбонатларига нисбатан ёмон эрийди.

**Литий фосфат**  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  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  $\text{Li}_3\text{N}$  ҳосил қилади. У  $830^\circ\text{C}$  да суюқланади, сув таъсирида парчаланади. Литийнинг азот билан ҳосил қилган иккинчи бирикмаси  $\text{LiN}_3$  (литий азид) фақат қиздирилганда портлайди.  $\text{LiN}_3$  нинг структур формуласи:



Литий чўғ ҳолидаги углерод билан вакуумда қиздирилса  $\text{Li}_2\text{C}_2$  — 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 олтингургурт билан  $\text{Li}_3\text{S}$  ҳосил қилади. Фосфорли бирикмаси  $\text{Li}_3\text{P}$ , бу модда сув таъсиридан батамом парчаланади:



### IX.3. НАТРИЙ — Na

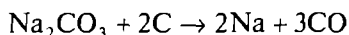
Табиатда учрайдиган изотопининг масса сони 23. натрий Ер юзида кўп тарқалган элементлардан бири. Фақат ерда эмас, балки қуёшда ва бошқа юлдузларда ҳам натрийнинг борлиги аниқланган.

Натрий минераллари қаторига  $\text{NaCl}$  — галит ёки тоштуз;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — мирабилит ёки глаубер тузи,  $\text{NaAlF}_6$  — криолит;  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — бура;  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — сода;  $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$  — сильвинит;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$  — глазерит;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — астраханит;  $\text{NaNO}_3$  — Чили селитраси ва бошқалар киреди. Натрий бошқа элементлар билан бирга силикат ва алюмосиликатлар таркибида, ўсимликларда, инсон ва ҳайвонлар организмда учрайди.

Натрий тузлари денгиз сувида ва тузли кулларда кўп миқдорда учрайди. Масалан, Атлантик океан сувида 3,5%  $\text{NaCl}$  бор. Ўлик денгизнинг суви ош тузининг тўйинган эритмасидан иборат. Натрий тузлари Ўзбекистон ва Қорақалпоғистон ҳудудида учрайди.

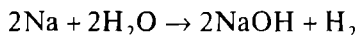
**Олиниши.** Дэви 1807 йилда суюқлантирилган натрий гидроксидни электролиз қилиш орқали натрий олишга муваффақ бўлди. Бунда катодда  $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$ , анодда  $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  жараёнлар содир бўлади. Ҳозирда ҳам бу усулдан қисман фойдаланилади; асосан, суюқлантирилган ош тузини электролиз қилиб натрий олинади. Ош тузини суюқлантириш учун анча юқори ( $800^\circ\text{C}$ ) температура керак. Суюқланиш температурасини пасайтириш учун ош тузига  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaF}$  ва бошқа тузлар кўшилади. 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 остида сақланади.

**Хоссалари.** Натрий эркин ҳолатда кумуш каби оқ, енгил ва юмшоқ металл, суюқ аммиакда эрийди, кимёвий жиҳатдан жуда актив. Ҳавода жуда тез оксидланади. Фтор ва хлор атмосферасида уй температурасида алангланади. Қиздирилганда бром, йод, олтингурут, водород ва бошқа моддалар билан реакцияга киришади. Натрий сув билан реакцияга киришиб, водород ажратиб чиқаради:

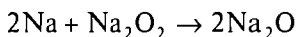
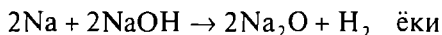


Натрий жуда кўп металл билан интерметалл бирикмалар ҳосил қилади. Масалан,  $\text{NaSn}_2$ ,  $\text{NaSn}$  ва ҳоказо. Баъзи металл билан қаттиқ эритмалар ҳосил қилади.

**Ишлатилиши.** Металл ҳолдаги натрий  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{NaCN}$  лар олиш учун органик синтезда ишлатилади. Кўпинча натрий амальгамасидан қайтарувчи сифатида фойдаланилади. Ундан ташқари, титан, цирконий ва бошқа металлларни оксидларидан олишда натрий қўлланилади. Ядро энергетик қурилмаларда ҳам натрий ишлатилади.

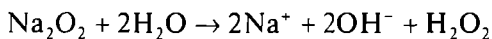
**Натрий бирикмалари.** **Натрий гидрид  $\text{NaNH}_2$**  — натрийни водород атмосферасида қиздириш натижасида ҳосил бўлади. Унинг хоссалари  $\text{LiH}$  нинг хоссаларига ўхшайди. Сув таъсирида парчланади.

Натрий ҳавода ёнғанида, асосан, натрий пероксид  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (ва жуда оз миқдорда  $\text{Na}_2\text{O}$ ) ҳосил бўлади.  $\text{Na}_2\text{O}$  бевосита йўллар билан олинади:



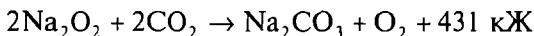
$\text{Na}_2\text{O}$  нинг ҳосил бўлиш энтальпияси  $-431 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$  га тенг. Техникада натрийни ёндириб натрий пероксид олинади.

**Натрий пероксид  $\text{Na}_2\text{O}_2$**  — кучли оксидловчилар қаторига киради. У сувда гидролизланади. Унинг сувдаги эритмаси ишқорий муҳит яратади:

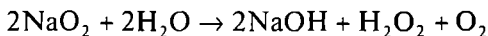


Одатда,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  турли матоларни оқартиришда қўлланилади, чунки юқоридаги гидролиз реакцияси натижасида ҳосил бўлган  $\text{H}_2\text{O}_2$  буюмларни оқартиради.

Натрий пероксид сув ости кемаларида **кислород манбаи** сифатида ишлатилади, унинг бу хоссаси қуйидаги реакцияга асосланган:



Натрий гипероксид  $\text{NaO}_2$  юқори (304 кПа) босимда ва  $500^\circ\text{C}$  да кислород билан  $\text{Na}_2\text{O}_2$  нинг ўзаро таъсирдан ҳосил бўлади. Бу моддага сув таъсир эттирилса, қуйидаги реакция боради:

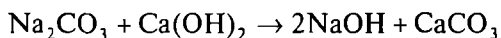


Натрийнинг озон билан бирикмаси — **натрий озонид  $\text{NaO}_3$**  ҳам олинган. Бу модда жуда беқарор.

**Натрий гидроксид  $\text{NaOH}$**  — 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  $\text{Na}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионлари бирикиб  $\text{NaOH}$  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  $\text{NaOH}$  билан реакцияга кириша олмайди. Катод қисмидаги эритма олиниб қиздирилади; аввал  $\text{NaCl}$  кристалланади, эритмада деярлик тоза  $\text{NaOH}$  қолади. Уни ош тузи кристалларидан ажратиб олиб буғлатилади. Натижада қаттиқ  $\text{NaOH}$  ҳосил бўлади.

Кимёвий тоза  $\text{NaOH}$  олиш учун уни этил спиртда эритиб қайта кристалланади (спиртда  $\text{NaCl}$  эримайди).

$\text{NaOH}$  328 °C суюқланади. Сувда яхши эрийди (20 °C да 100 г сувда 109 г  $\text{NaOH}$ , 100 °C да эса 342 г эрийди). Натрий гидроксидининг сувдаги эритмаси кучли ишқордир. Натрий гидроксид *ўювчи натрий* деб ҳам аталади.  $\text{NaOH}$  терини куйдиради, кўзга тушса кўр қилади. У билан ишлашда ниҳоятда эҳтиёт бўлиш лозим.

Натрий гидроксид совун тайёрлашда, тўқимачилик ва кўнчилик саноатида, органик моддалар олишда, нефтни тозалашда, вискоза усулида сунъий ипак ҳосил қилишда ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

**Ош тузи  $\text{NaCl}$**  — натрийнинг барча бирикмаларини олишда, хлорид кислота ишлаб чиқаришда жуда муҳим хом ашёдир. Унинг суюқланиш температураси 801 °C, қайнаш температураси 1454 °C, зичлиги 2,17 г·см<sup>-3</sup>. 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.

Табиатда аниқ шаклланган куб кристаллар (тоштуз, галит) ҳолида учрайди. Кўпинча тоштуз ҳаворанг бўлади, буни минерал таркибида натрий метали бўлиши орқали тушунтирилади.

**Натрий сульфат** табиатда **мирабилит**  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (глаубер тузи), **тенардит**  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , **глауберит**  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$  ва бошқа минералларда учрайди, шунингдек, денгиз сувида ҳам бўлади. Мирабилит уюмлари Қор — Бўғоз-Гўлда учрайди. Натрий сульфат тиббиётда ва шиша ишлаб чиқаришда ишлатилади.

#### IX.4. КАЛИЙ — К

Табиатда учрайдиган изотопларининг масса сонлари 39, 40 ва 41.

Калий, рубидий, цезий ва франций элементлари — калий группчасини ташкил қилади. Бу элементлар кимёвий хоссалари жиҳатидан натрийдан ва айниқса, литийдан фарқ қилади. Бу хусусият уларнинг атом ва ион радиуслари катталиги ҳамда атом тузилишига боғлиқ.

Табиатда калийнинг эрувчан бирикмалари бирмунча кам учрайди. Масалан, денгиз сувида атиги 0,04% калий тузлари бўлади. Калий тузларининг кўпчилиги тупроқда ушланиб қолади ва тупроқдан ўсимликлар организмига ўтади. Калийнинг муҳим минераллари жумласига: **сильвин** —  $\text{KCl}$ , **сильвинит**  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ , **карналлит** —  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , **каинит** —  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ва бошқалар киради.

Калий тузларининг катта уюмлари Германияда Стассфурт конларида, Францияда Эльзас конларида, Россиянинг Соликамск районида, Қорақалпоғистонда Тубе-гатан конларида учрайди. Табиатда калийнинг асосий қисми силикатлир таркибида бўлади, масалан, **ортоклаз** —  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  ёки  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , **калий слюдаси**  $\text{KA l}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ . Калий ҳаёт учун зарур элемент бўлиб, ўсимликлар организмида айниқса шакарқамиш ва тамакида кўп бўлади.

Табиатда учрайдиган калий 93,08%  $^{39}_{19}\text{K}$  дан, 6,91%  $^{41}_{19}\text{K}$  дан ва 0,0119%  $^{40}_{19}\text{K}$  дан иборат.

**Олиниши.** Калий ҳам худди натрий каби, суюқлантирилган  $\text{KCl}$  ёки  $\text{KOH}$  ни электролиз қилиш йўли билан олинади.

**Хоссалари.** Калий кумуш каби ялтироқ, юмшоқ ва енгил металл.

Калий жуда актив металл ва кучли қайтарувчи. Агар калий сувга ташланса, реакция вақтида ажралиб чиққан водород ёниб кетади. Ҳавода калий тез оксидланади, хлор ва фтор атмосферасида калий ўз-ўзидан ўт олади; суюқ бром ва калий орасидаги реакция портлаш билан содир бўлади. Калий йод билан қиздирилганда бирикади. Калий водород, олтингугурт ва бошқа элементлар билан осон реакцияга киришади, жуда кўп металллар билан интерметалл бирикмалар ҳосил қилади.

Калийга шуъла берилса, у ўзидан электрон чиқаради. Шу сабабли калий фотоэлементлар тайёрлашда катта аҳамиятга эга. Калий берк идишда керосин остида сақланади.

#### IX.4.1. Калий бирикмалари

**Калий гидрид КН.** Калий водород атмосферасида 200 °С дан бошлаб ўзига водород бириктириб КН ҳосил қилади. КН жуда актив, оқ кристалл модда, зичлиги 1,52 г·см<sup>-3</sup> Қиздирилганда водородга ва калийга парчланади. Ҳавода ёнади, сув билан шиддатли реакцияга киришади, кучли қайтарувчи. Калий гидридда ионли боғланиш устун туради.

Калий кислород билан оксид — К<sub>2</sub>О, пероксид — К<sub>2</sub>О<sub>2</sub> ва гипероксид — КО<sub>2</sub>, озонид — КО<sub>3</sub> ҳосил қилади.

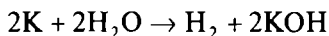
Калий ҳавода ёнганда К<sub>2</sub>О<sub>2</sub> ва КО<sub>2</sub> ларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Калий оксид худди Na<sub>2</sub>О каби усулда олинади. Калий пероксид К<sub>2</sub>О<sub>2</sub> ва калий гипероксид КО<sub>2</sub> сув ва кислоталар таъсирида парчланади.

Калий озонид КОН га озон таъсир этганида ҳосил бўлади:



К<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, КО<sub>2</sub> ва айниқса, КО<sub>3</sub> кучли оксидловчилардир.

**Калий гидроксид КОН.** Калий сув билан жуда шиддатли реакцияга киришиб, натижада водород ажратиб чиқаради ва калий гидроксид ҳосил бўлади:



КОН худди NaOH каби рангсиз кристалл модда. 410 °С да суюқланади, қиздирилганда парчаланмай буғланади. Ҳаводан ўзига нам тортади. У сувда жуда кўп иссиқлик

чиқариш билан эрийди ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  да  $100\text{ г}$  сувда  $97\text{ г}$ ,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  да  $178\text{ г}$  КОН эрийди), энг кучли ишқордир. КОН нинг эритмадаги диссоциланиш даражаси қарийб  $100\%$  га етади. У **ўювчи калий** деб юритилади.

КОН техникада  $\text{KCl}$  нинг сувдаги эритмасини электролиз қилиш йўли билан олинади. Поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  га оҳак таъсир эттириб ҳам КОН олиш мумкин. КОН очик ҳаводаги  $\text{CO}_2$  билан тезда реакцияга киришиб  $\text{K}_2\text{CO}_3$  айланади. Шунинг учун у берк идишда сақланади.

КОН техникада совун тайёрлашда, лабораторияларда моддаларни қуриштишда, карбонат ангидридни юттириш мақсадида ишлатилади. КОН метанолда яхши эрийди.

**Калий тузлари:**  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  лар сувда яхши эрийди. Улар рангсиз, лекин алангани бинафша рангга бўййди. Калийнинг фақат иккита тузи  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  ва  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  сувда ёмон эрийди. Шунинг учун бу тузларнинг ҳосил бўлишига асосланиб, эритмада калий иони бор-йўқлиги аниқланади (сифат реакция). Калий тузлари эритмалардан сувсиз ҳолатда кристалланади.

Калий тузлари тиббиётда ва қишлоқ хўжалигида катта аҳамиятга эга.  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ва бошқалар — **калий-ли ўғитлардир**. Калий нитрат қора порох тайёрлашда ҳам ишлатилади (қора порохнинг таркиби  $68\%$   $\text{KNO}_3$ ,  $17\%$   $\text{C}$  ва  $15\%$   $\text{S}$  дан иборат).

#### IX.5. РУБИДИЙ — Rb ВА ЦЕЗИЙ — Cs

Рубидий табиий изотоплари масса сони  $85$  ва  $87$ , электрон конфигурация  $\text{KLMN } 5s^1$ . Цезийнинг табиий изотопи масса сони  $133$ , электрон конфигурацияси  $\text{KLMNO } 6s^1$ .

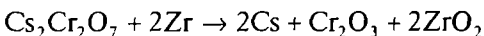
**Табиатда учраши ва олиниши.**  $1861$  йилда Бунзен ва Кирхгофф Дюркгеймер минерал сувларни спектрал анализ қилиш натижасида рубидий ва цезийни кашф этдилар. Бунзен  $1863$  йилда рубидий гидротартратни ( $\text{RbHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) кўмир билан қайтариб металл ҳолдаги рубидийни олди. Металл ҳолдаги цезийни эса  $1882$  йилда суюқлантирилган цезий цианидни электролиз қилиб олинди.

Рубидий табиатда калийнинг йўлдоши ҳисобланади. Масалан, қарналит таркибида  $0,02\%$ , **лепидолит** таркибида эса  $5\%$  гача рубидий учрайди. Рубидий табиатда кенг тарқалган. Турли тоғ жинслари айниқса, алюмосиликат-

лар таркибида рубидий бирикмалари учрайди, рубидий мустақил минераллар ҳосил қилмайди. Табиатда рубидийнинг умумий миқдори Ag, Au, Hg, Sn, Pb, As, Sb, Bi ва Рларникига қараганда анча кўп. Рубидий билан цезийнинг ион радиуси калийнинг ион радиусига яқин бўлганлиги учун, бу уч элемент бирикмалари ўзаро изоморф бўлиши мумкин ( $R_{K^+} = 0,133$  нм,  $R_{Rb^+} = 0,149$  нм,  $R_{Cs^+} = 0,165$  нм). Табиатдаги рубидийнинг 72,15% и  $^{85}Rb$  ва 27,85% и  $^{87}Rb$  дан иборат.

Cs — цезий рубидийга қараганда анча сийрак элемент. Эльба оролида топиладиган алюмосиликат поллуке  $2Cs_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot H_2O$  таркибида цезий қўшимча ҳолида учрайди. Лепидолитда ҳам 0,01% га қадар цезий бўлади.

Рубидий ва цезий худди бошқа ишқорий металллар каби суюқлантирилган хлорид ( $RbCl$  ва  $CsCl$ ) ларни электролиз қилиш орқали олинади. Бундан ташқари рубидий, унинг гидроксидини водород оқимида магний билан қайтариш йўли билан ҳам ҳосил қилинади, цезий эса унинг бихроматини юқори босимда цирконий билан қайтариб олинади:



Бундай жараёнлар асосида олинган цезийдан фойдаланиб, фотоэлементлар тайёрланади.

**Рубидий ва цезий бирикмалари.** Бу иккала элемент кислород билан оксидлардан ташқари пероксидлар ва гипероксидлар ( $Rb_2O_2$ ,  $Cs_2O_2$  ва  $RbO_2$ ,  $CsO_2$ ) ҳосил қилади. Рубидий ва цезий гидроксидлари ( $RbOH$  ва  $CsOH$ ) кучли асослардир. Rb ва Cs тузлари ўз хоссалари билан бошқа ишқорий металлларнинг мувофиқ тузларидан деярли фарқ қилмайди. Лекин цезий карбонат  $Cs_2CO_3$  бошқа ишқорий металлларнинг карбонатларидан фарқ қилади: у спиртда эрийди, аналитик кимёда цезий карбонатнинг бу хусусиятидан фойдаланиб, цезий ишқорий металллардан ажратилади. Рубидий ва цезий хлоридлар сувда яхши эрийди (20 °C да 100 г сувда 91,2 г  $RbCl$ , 20 °C да 100 г сувда 185,7 г  $CsCl$  эрийди).

Рубидий хлорид худди  $LiCl$  каби ош тузи структурасида кристалланади. Цезий хлорид эса ҳажмий марказлашган куб системасида кристалланади.



Рубидий ва цезий сульфатлар сувда яхши эрувчан тузлардир (10 °C да 100 г сувда 42,4 г  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  эриса, 0 °C да 100 г сувда 167 г  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  эрийди). Цезий сульфат билан цезий алюминий аччиқтош  $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ҳосил қилади. Бу модда сувда ёмон эрийди (0 °C да 100 г сувда 0,34 г эрийди). Унинг бу хоссасидан аналитик кимёда фойдаланилади.

## X бoб 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 металларникига қараганда кучсизроқ ифодаланган. Ca, Sr, Ba, Ra элементларининг қайтарувчи хоссалари атом радиуси катталашган сари кучайиб боради.

$\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ra}^{2+}$  ионларининг тузилиши  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Fr}^+$  ионлариникига ўхшайди, бироқ уларнинг (яъни  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ва ҳоказо) радиуси кичикроқ. Шунинг учун ҳам иккинчи группачадаги бош группача элементларининг гидроксидлари ишқорий металлларнинг гидроксидларига қараганда кучсизроқ асос хоссаларига эга.  $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Ra}^{2+}$  қаторида чапдан ўнгга ўтиш билан ионларнинг радиуслари ортган сари гидроксидларнинг асос хоссалари кучайиб боради (X.1-жадвал). Масалан,  $\text{Be}(\text{OH})_2$  амфотер бирикма,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  кучсиз асос,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  кучли асос,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  эса сувда яхши эрийдиган жуда кучли асос; у **ўювчи барит** деб уритилади.

Иккинчи группанинг ёнаки группача элементлари Zn, Cd ва Hg асосий группача элементларига қараганда бирмунча кучсиз қайтарувчилардир, чунки уларнинг атом радиуслари анча кичик.  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ва  $\text{Hg}^{2+}$  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
$\text{Э}^{2+}$ 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, °С	1283	650	847	770	718
Қайнаш температураси, °С	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  $\text{HgO}$  ва  $\text{H}_2\text{O}$  ҳосил қилади.

Рух группачаси элементлари катта даврларнинг энг охириги *d*-элементлари бўлгани учун уларнинг баъзи хоссалари галлий группачаси элементларининг хоссаларига ўхшайди.

## X.2. БЕРИЛЛИЙ — Ве

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 Вёлер бериллий хлоридни калий билан қайтариб Ве олишга муваффақ бўлди. XX асрнинг йигирманчи йилларидан бош-

лаб, яъни кашф қилингандан қарийб 100 йил кейин бериллий саноат миқёсида олина бошланди. И. В. Авдеев бериллий оксид («глицин») ни текшириб унинг таркибида бир атом бериллийга бир атом кислород тўғри келишини, атом массаси 9,26 га тенглигини аниқлади.

Д. И. Менделеев бериллийни даврий системанинг II группасига киритди ва унинг атом массаси 9,4 га тенг деб қабул 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 саноат 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 кўшимчаларга қараб оқ, сарик, пушти, яшил тусли бўлади, лекин соф яшил **зумрад**, хира **смагард** ва зангори **аквамаринларгина** 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 кўшиб  $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$  эритмаси олинади. Сўнгра сульфат кислота кўшиб, эритмадан  $\text{BeSO}_4$  ни кристаллантирилади. Уни чўғлантириб бериллий оксиди олинади.

BeO дан эса  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BeF}_2$  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  $\text{BeF}_2$  ни  $850^\circ\text{C}$  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,  $\text{BeCl}_2$  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,  $\text{Be}^{2+}$  иони анионга кучли таъсир кўрсатади.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ионлар бундай таъсир эта олмайди. Шунинг натижасида  $\text{Be}^{2+}$  билан анионлар орасида ҳосил бўлган боғланиш ионли боғланиш билан ковалент боғланиш ўртасидаги **оралиқ ҳолатни эгаллайди.**

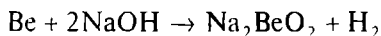
¶ Бериллий кул ранг тусли енгил металл. Унинг электр ўтказувчанлиги мисниқига қараганда тахминан 12 марта кам.

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.

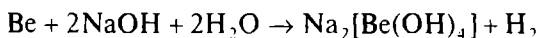
Бериллий қиздирилганда кислород ва ҳавода ёнади. Бериллий галогенлар билан одатдаги температурада ёки бироз иситилганда бирикади. Бу реакцияларда иссиқлик ажраллади ва  $\text{BeO}$ ,  $\text{BeS}$ ,  $\text{Be}_3\text{N}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BeF}_2$  каби барқарор бирикмалар ҳосил бўлади. 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ва  $\text{HCl}$  да бериллий эрийди,  $\text{HNO}_3$  таъсирида эса фақат иситилганда эрийди. Бериллий совуқ нитрат кислотага ботирилса, унинг активлиги камаяди (пассивланади).

Бериллий ишқорлар билан **бериллатлар** ҳосил қилади:



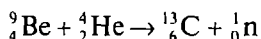
ёки



Бериллий ўзининг амфотерлиги билан иккинчи группа металлларидан фарқланади. Унинг бу хоссаси худди адю-

минийникига ўхшайди. 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 олиш манбалари сифатида ишлатилади; уларда



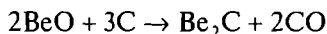
тенгламага мувофиқ нейтронлар ҳосил бўлади.

Бериллий чанглари ниҳоятда заҳарли. Бериллий организмда баъзи ферментлар таркибидаги магнийнинг ўрнини олиб, организмни ишдан чиқаради.

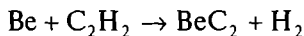
**Бериллий гидрид** —  $BeH_2$  ҳосил қилиш учун бериллий хлориднинг эфирдаги эритмасига  $LiH$  таъсир эттириш лозим.

$BeH_2$  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:



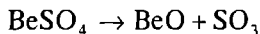
$Be_2C$  — қизғиш тусли қаттиқ модда бўлиб, сув таъсирида парчаланиб метан ажратиб чиқаради.  $BeC_2$  эса кукун ҳолидаги бериллийга 450 °C да ацетилен таъсир эттириб ҳосил қилинади:



$BeC_2$  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 оксидлантиради 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, ўтга чидамли материал сифати- да, электрон найлар тайёрлашда, изоляцион материал сифатида ишлатилади. Ядро техникасида нейтронларни ютувчи ва улар тезлигини суслатувчи сифатида қўллани- лади.

BeO амфотер оксид, шунинг учун у асосли оксидлар билан ҳам, кислотали оксидлар билан ҳам суюқлантирил- ганда реакцияга киришади.

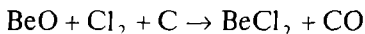
**Бериллий гидроксид  $\text{Be}(\text{OH})_2$ .** Бериллий туз- лари эритмасига аммиак таъсир эттирилса, бериллий гид- роксид чўкмага тушади.

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  $\text{BeF}_2$  бир неча модификацияга эга, у шишасимон ҳолатга осонгина ўтади. Бериллий фторид сувда яхши эрийди,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  дан юқори температурада буғлана 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  $\text{BeCl}_2$**  — 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 суюқланиши ва учувчанлиги уларни ковалент боғли моддаларга яқинлаштиради. Бунинг сабаби  $Be^{2+}$  иони радиусининг ниҳоятда кичиклигидир. Бу ион радиуси барий иони радиусидан қарийб тўрт марта кичик.

Шунга кўра бериллий иони кучли қутбловчи хоссага эга. Бериллийнинг нитрат, сульфат ва бошқа тузлари ҳам мавжуд.

Бериллий тузлари одатдаги температурада гидролизланади; бу тузлар заҳарли, лекин ширин таъмли бўлади.

### Х.З. МАГНИЙ — Mg.

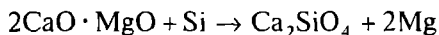
Табиатда магнийнинг учта изотопи бор:  $^{24}Mg$  (78,6%),  $^{25}Mg$  (10,11%),  $^{26}Mg$  (11,29%), яна учта сунъий изотопи ҳам маълум. Табиатда магний силикатли минераллар (**оливин**  $Mg_2SiO_3$ ), карбонатли минераллар (**доломит** —  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ , **магнезит** —  $MgCO_3$ ) ва хлоридлар (**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 денгизида, Қора-Бўғоз-Гўлда 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 буглари таъсир эттириб металл ҳолдаги магний олган.

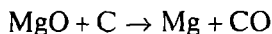
**Олиниши.** 1. Суюқлантирилган сувсиз магний хлоридни электролиз, карналлит суюқлантирилиб 700—750 °С да электролиз қилиш жараёни ўтказилади.

2. Металлотермик усулли магний олиш учун чўғ ҳолига келтирилган доломит ферросилиций ёки алюмосилиций билан қайтарилади:



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 металл хоссалари бериллий ва алюминийлардагига қараганда анча аниқ намоён бўлади.

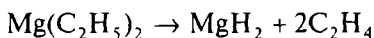
Магний ўз бирикмаларида ҳамма вақт икки валентли.

Магний кумушдек оқ енгил металл. У ҳавода оксидланганида хиралашади.

Магний совуқ сув билан реакцияга жуда суст 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  $g \cdot cm^{-3}$  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 шароитда водород билан бевосита бирикмайди.

**Магний гидрид**  $MgH_2$  кукун ҳолидаги кумушранг каттиқ модда. Бу моддада ионли боғланиш  $BeH_2$  ва  $AlH_3$  лардагига қараганда яққолроқ намоён бўлади.



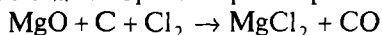
Магнийнинг яна гидрид-борат  $Mg(BH_4)_2$  ва гидрид-алюминат  $Mg(AlH_4)_2$  номли бирикмалари ҳам маълум.

**Магний оксид**  $MgO$  2800 °C да суюқланадиган кристалл модда. Техникада бу маҳсулот магний карбонатни парчалаш йўли билан олинади.

Магний оксиддан ўтга чидамли идишлар, тигель ва бошқа буюмлар тайёрланади.

**Магний гидроксид**  $Mg(OH)_2$  сувда кам эрийди, ўртача кучга эга бўлган асослар жумласига киради. Унинг эрувчанлик қўпайтмаси  $ЭК=1,2 \cdot 10^{-11}$  моль  $\cdot$  л<sup>-3</sup>. эрувчанлиги  $1,7 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> га тенг.

**Магний хлорид**  $MgCl_2$  магний оксидга кўмир иштирокида 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 тоштуз  $NaCl$  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 қўшалок тузлар ҳосил қилади.

**Магний нитрат**  $Mg(NO_{3,2}) \cdot 6H_2O$  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 қуриштишда 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 ёнганда  $MgO$  билан бирга озроқ  $Mg_3N_2$  ҳам ҳосил бўлади. Магний 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 кирadi.

#### Х.4. КАЛЬЦИЙ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Иккинчи IIА группачанинг s-элементларидан кальций, стронций, барий ва радий ишқорий-ер металллар группачасига ёки кальций группачасига кирadi. Ишқорий-ер металллар атамасининг келиб чиқиши шундаки, бу металлларнинг оксидлари (алкимёгарларнинг айтишларича «ерлари») ишқорий реакцияга эга.

Ер қобиғида кальцийнинг олтита, 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.

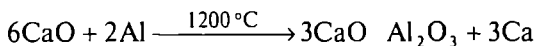
Табиатда кальцийнинг кўп қисми тоғ жинсларининг силикатлари ва алюмосиликатлари (гранитлар, гнейслар) ҳолида учрайди. Чўкинди тоғ жинслар ичида **оҳактош** ва **бўр** кўп тарқалган минералдир. Иккала модданинг таркиби ҳам  $CaCO_3$  (кальцит) дан иборат.

**Исландия шпати** ва **мармар** ҳам кристалл кальцитдан иборат. Ангидрит  $CaSO_4$  ва гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  кальцийнинг кўп учрайдиган минералларидир. Кальций фторид (флюорит) ва апатитлар ҳам катта аҳамиятга эга. Кальций-магний бикарбонат  $Ca(HCO_3)_2$ ,  $Mg(HCO_3)_2$  ва (қисман) темир бикарбонат  $Fe(HCO_3)_2$  табиий сувнинг **муваққат қаттиқлигини** ташкил этади.

**Стронцианит**  $SrCO_3$ , **витерит**  $BaCO_3$ , **целестин**  $SrCO_3$ , барит (оғир шпат)  $BaSO_4$  — стронций билан барийнинг муҳим минералларидир. Радий эса уран рудаларида учрайди.

**Олиниши.** Металл ҳолдаги кальций, стронций ва барий биринчи марта 1808 йилда Дэви томонидан электролиз йўли билан олинган.

Кальцийни олиш учун  $\text{CaCl}_2$  билан  $\text{CaF}_2$  аралашмасини суюқлантириб 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 парда билан қопланади. Кальций деярли қаттиқ; стронций ва барий қаттиқлик жиҳатидан кўрғошинга ўхшайди.

Металл ҳолидаги кальций, стронций ва барий актив металлмаслар билан одатдаги шароитда бирикади. Азот, водород, углерод, кремний каби актив бўлмаган металлмаслар билан фақат кучли қиздирилганда бирикади. Бу реакциялар экзотермик реакциялар жумласига киради. Металлларнинг реакцияга киришиш қобилияти  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{Ra}$  қаторида ортиб боради. Булар бошқа металллар билан турли қотишмалар ҳосил қилади. Бу қотишмаларнинг кўпи интерметалл бирикмалар жумласига киради (масалан,  $\text{CaCO}_3$ ).

Кальций, стронций, барий ва радий металлларнинг 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 ( $20^\circ\text{C}$  да) қуйидагича ортиб боради (моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>):

$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$

Ишқорий-ер металллар эркин ҳолда актив моддалар бўлганлиги учун улар керосин остида ёки кавшарлаб беркитилган идишларда сақланади.

**Бирикмалари.** Кальций, стронций, барий ҳамда радий оксидлари, галогенидлари, сульфатлари ва бошқа бирикмалари одатдаги шароитда ионли бирикмалардир. Уларнинг барқарорлиги  $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba} - \text{Ra}$  қаторида ортиб боради.

Бу элементларнинг галогенидлари, нитратлари ва бошқа тузлари деярли гидролизланмайди.

Ишқорий-ер металлларнинг бирикмалари сув билан гидратлар ҳосил қилади. Масалан,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

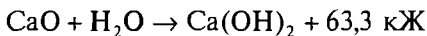
Ишқорий-ер металлларнинг галогенидлари аммиак билан бирикиб аммиакатлар ҳосил қилали, масалан  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$  ва  $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$ . Бу аммиакатларнинг барқарорлиги кальцийдан барийга ўтган сари заифлашади. Улар сув таъсирида парчаланadi.

Бу элементларнинг водородли, кислородли бирикмалари, гидроксидлари ва тузлари катта аҳамиятга эга.

Кальций гидрид  $\text{CaH}_2$ , стронций гидрид  $\text{SrH}_2$  ва барий гидрид  $\text{BaH}_2$ , 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.  $\text{CaO}$  — **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  $\text{CO}_2$ , ни аниқлашда қўлланилади. Кальций гидроксид қурилишда ишлатилади, у кўриш давомида ҳаводан  $\text{CO}_2$  ни ютиб  $\text{CaCO}_3$  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.

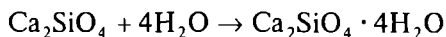
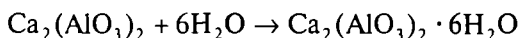
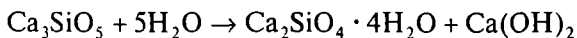
Портландцемент тайёрлаш учун хомашё сифатида 3 масса қисм оҳактош билан 1 масса қисм тупроқ (гил) аралаштирилади ва ҳосил бўлган аралашма  $1400-1500^\circ\text{C}$  да пиширилади. Бунда гил ва оҳактошдан углерод(II) оксид ва сув чиқиб кетади. Суюқ фазада борадиган реакциялар натижасида кальций алюминат (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,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) ҳосил бўлади. Суюқ фаза кристалланиб шишасимон модда — **клинкер** ҳосил бўлади. Клинкер тегирмонда майдаланиб қопларга жойланади, бу портландцемент сифатида қурилиш мақсадида ишлатиш учун юборилади.

Портландцемент таркибида:  $\text{CaO}$  — 58–66%,  $\text{SiO}_2$  — 18–26%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 4–12%,  $\text{SO}_3$  — 0,5–2,5%,  $\text{MgO}$  — 1–5%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 2–5%,  $\text{Na}$  ва  $\text{K}$  — 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 хўжалиги 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**  $\text{SrCO}_3$  ва **целестин**  $\text{SrSO}_4$  лардир.

Табиий стронций:  $^{84}\text{Sr}$  (0,55%);  $^{86}\text{Sr}$  (9,87%);  $^{87}\text{Sr}$  (0,02%) ва  $^{88}\text{Sr}$  (82,56%) изотоплардан иборат.

**Стронций олиш учун**  $\text{KCl}$  ва  $\text{SrCl}_2$  аралашмаси суюқдан-тирилиб, электролиз қилинади. Стронций металлнинг кучланишлар қаторида қалайга қараганда ўнгрқда жойлашганлиги учун  $\text{KCl}$  билан  $\text{SrCl}_2$  аралашмаси электролиз қилинганда катодда стронций ажралиб чиқади. Стронций-ни алюминотермик 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.

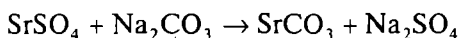
Стронций кумуш каби оқ металл, у марказлашган куб шаклида кристалланади.

**Стронций оксид** —  $\text{SrO}$  2430 °C да суюқланади. У экзо-термик моддалар жумласига киради,  $\Delta H^0 = -590,4$  кЖ · моль<sup>-1</sup>.  $\text{SrCO}_3$  ва  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ларни қиздириш натижасида  $\text{SrO}$  ҳосил бўлади.

**Стронций тузлари.** Стронций фторид  $\text{SrF}_2$  сувда  $\text{CaF}_2$  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 карбонатини хлорид кислотада эритиш натижасида стронций хлорид ҳосил бўлади.  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  худди  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  каби кристалланади, лекин унга қараганда сувда камроқ эрийди (20 °C да 100 г сувда 53,9 г  $\text{SrCl}_2$  эрийди). Стронций бромид, стронций йодид сувда ҳам, спиртда ҳам яхши эрийди. Стронций аммиак билан  $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$  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 эрмайди, 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  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{SrO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  таркибли қийин эрувчан модда ҳосил бўлади. Бу моддага карбонат ангидрид юборилса стронций карбонат ҳосил бўлиб, қанд эритмада қолади.

Стронций тузлари алангани қирмизи-қизил рангга бўйайди. 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 йўл билан ҳосил қилинган. Электрон конфигурацияси  $\text{KLM } 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$ ,  $Z=56$ .

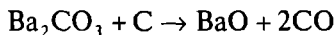
Барийни XVIII асра Шееле оғир шпатнинг таркибий қисми сифатида кашф этган. Металл ҳолдаги дастлаб суюқлантирилган барий хлоридни электролиз қилиш йўли билан олинган (Дэви). Барий табиатда, асосан, **оғир шпат**  $\text{BaSO}_4$  ҳолида ва камроқ миқдорда **витерит**  $\text{BaCO}_3$  минерали ҳолида учрайди. Унинг табиий изотоплари ичидан энг барқарори  $^{138}\text{Ba}$  бўлиб, у табиий барийнинг 71,66% ини ташкил қилади.

Соф барий  $\text{BaO}$  дан алюминотермия ёки кремнийтермия усулида олинади. Ундан ташқари, барий хлориднинг сувдаги эритмасини симоб катод билан электролиз қилиш натижасида ҳам барий олинади. Катодда ҳосил бўладиган барий симобда эриб амальгама ҳолатига ўтади. Сўнгра барий амальгамадан ажратиб олинади. Барий ҳам стронций каби актив элемент бўлганлиги учун керосин остида сақланади.

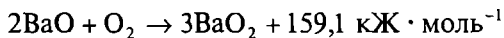
Барий кумуш каби оқ, юмшоқ, ялтироқ металл. Барий метали ёнлари марказлашган куб ҳолида кристалланади. Барий актив металлмаслар билан реакцияга жуда яхши киришади. У ҳавода тезда оксидланади. Водород, азот, углерод, кремний каби пассив металлмаслар билан эса фақат қиздирилганда реакцияга киришади. Барий 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  $1920^\circ\text{C}$  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  $\text{BaO}_2$  ҳосил қилади:

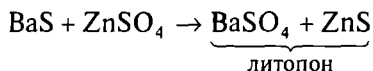


Барий пероксид билан магний кукунидан тайёрланган аралашма термитни ёндиришда ёнилғи сифатида ишлатилади.

Барий оксид сув билан аралаштирилса барий гидроксид  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ҳосил бўлади. Барий гидроксид ҳам худди стронций гидроксид каби қанд саноатида ишлатилади.

Барий гидроксид одатдаги шароитда  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ҳолида кристалланади. Барий гидроксиднинг тўйинган эритмаси **барит суви** деб аталади. У кучли ишқор.

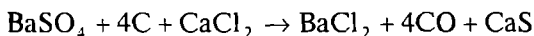
Барий сульфид **литопон** номли оқ бўёқ олишда ишлатилади:



Литопонни худди кўрғошин оқ бўёқ каби олиф мойга қориб ишлатилади. Литопон вақт ўтиши билан қорайиб кетмайди, чунки у ҳаводаги  $\text{H}_2\text{S}$  билан реакцияга киришмайди.

Барий тузлари ҳосил қилиш учун хомашё сифатида барий сульфат ва барий карбонатдан фойдаланилади.

Масалан, барий хлорид олиш учун  $\text{BaSO}_4$  ва  $\text{CaCl}_2$  иштирокида кўмир билан қайтарилади:



Барий хлорид  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  сувда яхши ( $0^\circ\text{C}$  да 100 г сувда 59 г) эрийди. Барий бромид ва барий йодид ҳам сувда яхши эрийди ( $0^\circ\text{C}$  да 100 г сувда 98 г  $\text{BaBr}_2$  ва 170 г  $\text{BaI}_2$ ). Улар ҳам икки молекула сув билан бирга кристалланади.

Лекин барий фторид сувсиз кристалланади ( $\text{BaF}_2$  ҳолида). У сувда кам ( $10^\circ\text{C}$  да 100 г сувда 0,17 г  $\text{BaF}_2$ ) эрийди.

Барий нитрат  $12^\circ\text{C}$  дан юқори температурада сувсиз  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ҳолида кристалланади.  $0^\circ\text{C}$  да 100 г сувда 8,7 г,  $100^\circ\text{C}$  да 100 г сувда 100 г барий нитрат эрийди. Барий нитрат мушакбозликда ишлатилади, чунки бу модда алангани яшил тусга бўййди. Барийнинг барча эрувчан тузлари заҳарли.

Барий сульфат сувда жуда кам ( $20^\circ\text{C}$  да 100 г сувда 0,2 мг) эрийди. Шунинг учун барийнинг бор-йўқлиги  $\text{SO}_4^{2-}$  ионлари билан ва аксинча, сульфатларнинг бор-йўқлиги  $\text{Ba}^{2+}$  ионлари билан синаб кўрилади.

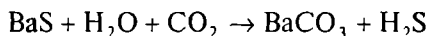
$\text{BaSO}_4$  ҳавода ўзгармайди. Шунинг учун оқ бўёқ тайёрлашда ишлатилади. У органик лок ва бўёқларга қўшилади, қоғоз тайёрлашда қўлланилади (қоғоз сиртини силлиқлайди). Барий сульфат рентген нурларини ютади, шу-



нинг 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 ( $180^\circ C$  да 100 г сувда 2 мг).  $HCl$  ва  $HNO_3$  ларда яхши эрийди. Эмаль тайёрлашда ишлатилади.

Қиздирилганда  $CO_2$  чиқариб парчаланади. Олиниш реакцияси:



дан иборат.

**Барий карбид**  $BaC_2$  худди кальций карбид каби олинади ва у билан изоморф кристаллар ҳосил қилади.

## Х.7. РАДИЙ — Ra

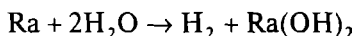
Электрон конфигурацияси KLMN  $5s^25p^65d^{10}6s^26p^67s^2$ ,  $Z=88$ .

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**  $K_2O \cdot UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$  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.

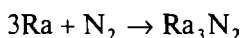
Радийнинг 14 та изотопи бор. Улардан энг машҳури  $^{226}Ra$  бўлиб, унинг ярим емирилиш даври 1620 йил. Бир грамм радий соатига 573 Ж иссиқлик чиқаради.

Таркибида радий бўлган табиий рудалардаги радийни ажратиш олиш учун унга аввал барий тузлари қўшиб радий ва барий сульфатлар ҳолида бирга чўктирилади, сўнгра бу сульфатлар бромидларга айлантирилади.  $BaBr_2$  га қараганда  $RaBr_2$  нинг сувда ёмон эришидан фойдаланиб, иккала металл бромидлари майдалаб кристаллаш орқали бири-биридан 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  $6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ,  $960 \text{ }^\circ\text{C}$  да суюқланади,  $1140 \text{ }^\circ\text{C}$  да қайнайди. Сувни парчалаб  $\text{Ra}(\text{OH})_2$  га айланади:



Радий гидроксид кучли ишқорлар жумласига киради. Радий тузларидан радий фторид, радий карбонатни HF кислотада эритиш орқали олинади. Радий хлорид радий сульфатга  $\text{HCl}$  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  $\text{RaSO}_4$  сувда барий сульфатга қараганда ёмонроқ эрийди.

Радий ва унинг бирикмаларидан ҳозирги вақтда турли мақсадларда, масалан, нур тарқатувчи бўёқлар тайёрлашда, металлларни у — 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  $\psi$ , 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.  $\text{LiOH}$  — кучли асос.  $\text{Be}(\text{OH})_2$  — амфотер бирикма,  $\text{Be}(\text{OH})_3$  — эса кислота хоссаларини намоён қилади.

$\text{Al}^{3+}$  дан  $\text{Tl}^{3+}$  га ўтган сари ион радиуслари катталашади, шу сабабли  $\text{Al}(\text{OH})_3$  —  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  —  $\text{Zn}(\text{OH})_3$  —  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  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,  $\text{Zn}(\text{OH})_3$  да асос хосса озгина устунроқ бўлади, лекин барибир у ҳам амфотер модда.  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  да амфотер хосса ниҳоятда кучсиз ифодаланган.

III А группачадаги элементларининг бундай хоссаларга эга бўлиши уларнинг атом ва ионлари тузилишига боғлиқ; В, Al, Ga, Jn, Tl атомларининг сиртқи электрон поғона тузилиши бир-бириникига ўхшайди; ҳаммасида ҳам  $s^2p^1$  — электронлар бор.  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ионларининг тузилиши нодир газ атомлари тузилишига ўхшайди. Бу иккала ионнинг сиртқи поғонасида саккизтадан электрон бор, лекин  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Jn}^{3+}$  ва  $\text{Tl}^{3+}$  ионларининг сиртқи поғонасида 18 тадан электрон бор. Бу 18 электроннинг 10 таси  $d$ -электрон, 6 таси  $p$ -электрон ва икkitаси  $s$ -электронлардир.

Шунинг учун ион радиусларининг катталашуви  $\text{Al}^{3+}$  дан кейин жуда ҳам сустлашади;  $\text{Э}(\text{OH})_3$  бирикмаларининг асосли хоссаларнинг сусти 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  $\text{TlOH}$  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 IIIA группача элементларининг асосий физик хоссалари

Хоссалари	B	Al	Ga	In	Tl
Ер қобигидаги миқдори (масса улуши % ларда)	$3 \cdot 10^{-4}$	8,8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Валент электронлар конфигурацияси	$[He]2s^2 2p^1$	$[He]3s^2 3p^1$	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Атом радиуси, им $\text{Э}^+$ ион радиуси, нм	0,91	0,143	0,130	0,166	0,171
$\text{Э}^{3+}$ ион радиуси, нм	0,023	0,062	0,062	0,092	0,105
Ионланиш потенциаллари, В					
$I_1 \quad \text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e}$	8,298	5,986	5,998	5,786	6,108
$I_2 \quad \text{Э} \rightarrow \text{Э}^{2+} + e$	25,155	18,828	20,514	18,869	20,426
$I_3 \quad \text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + \bar{e}$	370,930	28,447	30,71	28,03	20,83
НЭМ	2,0	1,5	1,6	1,7	1,6
Суюқланиш температураси, °C	2040	660,2	29,8	156,2	302,5
Қайнаш температураси, °C	2550	2270	2070	2075	1457
Зичлиги $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	2,46	2,7	5,90	7,31	11,85
$E^0(\text{Э}^{3+}/\text{Э}), \text{В}$	—	-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 қатнашиши 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 мет... амёвий реакцияларда жуда катта активлик кўрсатади (улар кислоталар, ишқорлар ва гелогенлар билан реакцияларга осон киришади).

6. Алюминий ва галлийнинг сиртида к... ринмас барқарор оксид (ҳимоя) парда мавжуд. ле... таллийда бу парда ҳатто нам ҳаво таъсиридан емирилиб кетади, шу сабабли таллийни керосин остида сақланади.

7. Al, Ga, In, Tl нинг кўпчилик тузлари гидролизга йўлиқади, фақат бир валентли таллий тузларида барқарорлик намоён.

8. Галлий, индий ва таллийнинг бирикмалари алангани куйидагича рангга бўяйди:

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 кайносиметрик 3d-металлар кетидан ўрин олади. Шу сабабдан d-к и р и ш и м 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  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , ва  $\text{Ac}^{3+}$  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 ўнгга 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 IIIA 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 « л а н т а н о и д к и р и ш и м » 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.

Ураннинг 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  $\text{UO}_2^{2+}$  га ўхшаш мураккаб таркибли ионлар ҳосил қилиш қобилиятини учратамиз. Масалан, сульфат кислотанинг формуласини  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$  шаклида ёзиш мумкин. Шунингдек,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  таркибига эга бирикмалар ҳам маълум. Булар ўз таркиблари билан уранилнинг тузларини эслатади. Лекин таркибида  $\text{SO}_2^{2+}$  бўлган бирикмаларнинг сони жуда оз.  $\text{UO}_2^{2+}$  ли бирикмаларнинг сони эса жуда кўп. Бунинг сабаби шундаки, шартли  $\text{S}^{6+}$  иони радиуси кичик (0,03 нм),  $\text{U}^{6+}$  нинг радиуси эса анча катта (0,08 нм). Шунга кўра,  $\text{S}^{6+}$  иони ўз атрофида иккита эмас, тўртта кислород атомини жойлаштира олади:  $\text{SO}_4^{2-}$  иони  $\text{UO}_4^{2-}$  ионидан кўра мустақкам иондир.

Уранил гидроксид амфотер хоссага эга бўлгани учун уни ишқор билан суюқлантирилганда уранатлар (масалан,  $\text{Na}_2\text{UO}_4$ ) 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  $\text{Pu}^{4+}$  ионининг радиуси  $\text{Th}^{4+}$  ионининг радиусидан кичикдир.

$\text{Th}(\text{OH})_4$  га қараганда  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  нинг асосли хоссалари кучсизроқ ифодаланган.

## XI.2. БОР – В

Табиий барқарор изотопларнинг масса сонлари 10 (табиатдаги борнинг 18,45 % ни ташкил этади) ва 11 (табиатдаги борнинг 81,55 %). Электрон конфигурацияси  $\text{K}2s^22p^1$ .

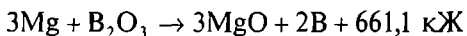
Борни дастлаб Гей-Люссак ва Тенар 1808 йилда борат ангидридни натрий метали билан қиздириб олишга муваффақ бўлдилар. Борнинг номи арабча «борак», яъни «*та-накор*» сўзидан олинган.

Тоза борнинг учта кристалл шакл ўзгариши маълум; тетрагонал системадаги борнинг солиштирма массаси  $d=2,31 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , ромбик борнинг солиштирма массаси  $2,35 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Бор кристалл модда,  $204^\circ\text{C}$  да суюқланади,  $2550^\circ\text{C}$  да қайнади. 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 кўнғир тусли аморф ҳолдаги бор олинади.



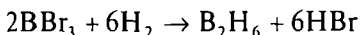
Боратларни электролиз қилиш йўли билан ҳам бор олинади. Бор олатдаги шароитда фақат фтор билан, қаттиқ қиздирилганда кислород, азот, олтингургурт ва бошқа металлмаслар билан бирикади. Суюлтирилган кислоталарда бор эримайди. Бор  $1300-2000^\circ C$  да нодир газ атмосфера-сида кўпчилик (ишқорий металллардан 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 яшашда ишлатилади. Барий, лантан ва церий боридлари электрон асбоблар қаттолари учун керакли материалдир.



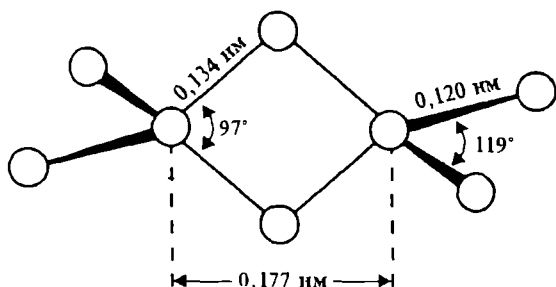
Бор гидридлари таркиби  $B_nH_{n+4}$  ва  $B_nH_{n+6}$  формулалар билан ифодаланади. Масалан, **диборан**  $B_2H_6$ , **тетраборан**  $B_4H_{10}$ , **декаборан**  $B_{10}H_{14}$  ва ҳоказо.

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.

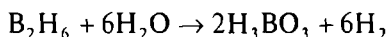


Бинобарин, валент боғланишлар назарияси бор гидридларнинг тузилишини талқин қилиш учун қўлланилмайди.

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. Бинобарин, 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-

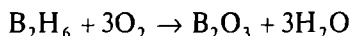
да учта молекуляр орбитал юзага чиқади. Уларнинг бири боғловчи, иккинчиси бўшаштирувчи ва учинчиси боғламайдиган орбиталдир.

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 парчаланadi:

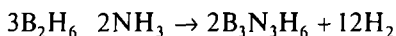


Бор гидридларнинг кўпчилиги термик жиҳатдан беқарор моддалар, уларнинг баъзилари ҳатто ҳавода ёниб кетади. Бор гидридлари ракета учун ёқилги сифатида ва металллар сиртини бор билан қоплаб, уларни коррозияга бардошли қилиш учун ишлатилади.

Дибораннинг ёниш реакцияси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

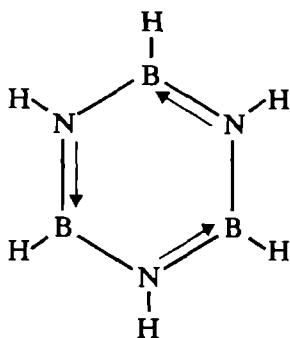


Диборан  $B_2H_6$  аммиак билан бирикиб  $[B_2H_6 \cdot 2NH_3]$  таркибли бирикма ҳосил қилади. Маҳсулот  $200^\circ C$  гача қиздирилганида бор а з о л  $B_3N_3H_6$  — «анорганик бензол» ҳосил бўлади:



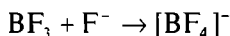
Боразолнинг тузилиш формуласи бензолнинг тузилиш формуласини эслатади: Унинг қайнаш температураси  $55^\circ C$ .

Диборанга металл алкиллар (масалан,  $LiCH_3$ ) таъсир эттирилганда металлборгидридлар ( $LiCH_3$ ) ҳосил бўлади. Металлборгидридлар ниҳоятда кучли қайтарувчилар сифатида қўлланилади. Юқори температурада бор галогенлар билан бирикиб, галогенидларини ҳосил қилади, улардан баъзиларининг хоссалари қуйидаги жадвалда келтирилган.



Модда \ Хосса	Суюқданиш температура-си, °С	Қайнаш температура-си, °С	$\Delta H_f^0(298)$ , кЖ моль <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^0(298)$ , кЖ моль <sup>-1</sup>
BF <sub>3</sub>	-128	-99,9	-113,7	-1120
BCl <sub>3</sub>	-107	-13	-427	-387
BBr <sub>3</sub>	-47,5	-90	-243	-238
BJ <sub>3</sub>	+43	парчал.	+38	—

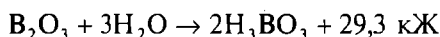
Бор галогенидлари жуда яхши гидролизланади. Бор фторид органик моддаларни полимерлаш ва конденсатлаш реакцияларида катализатор сифатида ишлатилади. Бор фторид ўзига фтор ионини қўшиб олиб бортетрафторид ионига айланади:



Бортетрафторид кислота  $\text{H}[\text{BF}_4]$  фторид кислота HF га қараганда кучли кислотади.

Бор хлорид BCl<sub>3</sub> ва бор бромид BBr<sub>3</sub> рангсиз суюқликлардир. Бор йодид BJ<sub>3</sub> рангсиз гигроскопик кристалл модала. Бор йодид CCl<sub>4</sub> да, CS<sub>2</sub> да ва бензолда эрийди.

Бор оксид B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> борат кислотани сувсизлантириш натижасида ҳосил бўлади. У рангсиз шишасимон модда бўлиб, 209 °С да юмшайди. Бор оксид кислота хоссасига эга, унинг зичлиги  $d = 1,84 \text{ г см}^{-3}$ , у экзотермик модда ( $\Delta H = -1254 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Бор оксид сувда жуда секин эрийди:

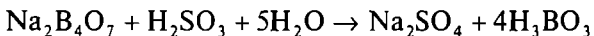
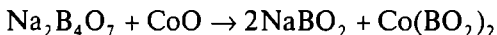
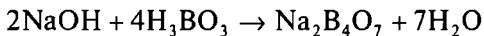


Демак, у борат кислота ангидриди.

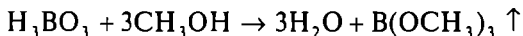
Борат кислота H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> рангсиз, япроқчалар шаклида кристалланади. Борат кислотанинг сувда эрувчанлиги температура ортиши билан ортади (0 °С да 100 г сувда 19,5 г, 100 °С да эса 291 г эрийди). H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ниҳоятда кучсиз кислота, унинг диссоциланиш константалари қуйидаги қийматларга эга:

$$K_1 = 7,3 \cdot 10^{-10} \quad K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13} \quad K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$$

Борат кислота сувсизлантирилганда, аввал, метаборат кислота HBO<sub>2</sub> сўнгра тетраборат кислота H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ва ниҳоят бор оксид B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ҳосил бўлади. Борат кислотага ишқорлар таъсир этганида ортоборат кислота тузлари олинади:

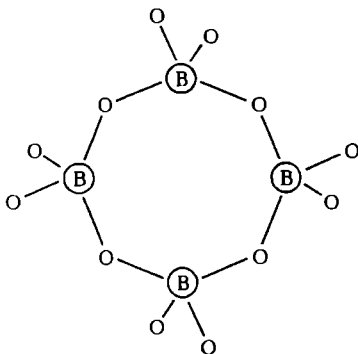


Борат кислота концентранган сульфат кислота ишти-рокида спиртлар билан реакцияга киришиб, учувчан эфирлар ҳосил қилади:



Бу реакцияда борат кислотанинг триметил эфири ҳосил бўлади (у 68,7 °С да қайнайди). Борат кислота эфирлари яшил рангли аланга ҳосил қилиб ёнади. Бу реакциядан аналитик кимёда борнинг бор эканлигини аниқлашда фойдаланилади.

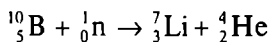
Борнинг кислород билан қуршалган бирикмаларига мисол тариқасида тўртта тетраэдрдан ташкил топган **аксинит**  $[\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{BO}_3)(\text{OH})\cdot\text{Si}_4\text{O}_{12}]$  ни келтирамиз. Унинг ўзагини ҳосил қиладиган тўртта тетраэдрнинг ҳар биридаги бор атоми иккита кўшни тетраэдрлар билан умумий бўлган кислород атомлари орқали боғланган:



Бор ва унинг бирикмалари техника ва халқ ҳўжалигида кенг қўлланилади. Пўлатга ва рангли металлар қотишмаларига оз миқдорда бор қўшилса, қотишманинг механик хоссалари яхшиланади.

Борнинг  $^{10}_3\text{B}$  изотопи иссиқ нейтронларни ўзига ютиши сабабли у ядро техникасида ишлатилади. Бор карбид  $\text{B}_4\text{C}$  реактивларни бошқариш стерженларини тайёрлаш учун материал сифатида қўлланилади. Махсус сёт-

чикларда бор ёрдамида нейтронлар сонини ҳисоблаш мумкин, чунки бор нейтронлар билан ядро реакциясига киришиб  $\alpha$ -нурлар чиқаради:



Борат кислота шиша саноатида, эмаллар тайёрлашда, қишлоқ хўжалигида ва тиббиётда қўлланилади. Бура металлارни пайвандлашда, эмаль тайёрлаш учун ишлатилади.

### XI.3. АЛЮМИНИЙ — Al

Барқарор изотопининг масса сони 27 (у табиий алюминийнинг 100% ини ташкил этади). Электрон конфигурацияси  $\text{KL3s}^23\text{p}^1$

Алюминийли аччиқтош қадим замонлардан бери маълум. Дастлаб Эрстедт ва Вёлер 1825—1827 йилларда лой билан кўмир аралашмасини чўғ ҳолатигача қиздириб, хлор юбориш натижасида, аввал,  $\text{AlCl}_3$  олганлар. Уни калий амальгамаси билан қиздириб алюминий олишга муваффақ бўлдилар. Алюминий сўзи «аччиқтош»нинг лотинча номидан келиб чиққан.

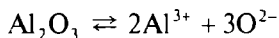
Алюминий табиатда тарқалганлиги жиҳатидан барча металллар орасида биринчи, умуман барча элементлар ичида эса учинчи ўринни эгаллайди. Алюминий табиатда фақат бирикмалар ҳолида учрайди. Унинг 250 дан ортиқ минерали маълум; уларнинг 100 дан ортиғи алюминийли силикатлардир. Алюминийнинг муҳим минераллари: **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 далашпати (**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**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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

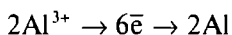
слюда — **лепидолит** учрайди. Корунд жуда қаттиқ тош; унинг таркибида турли қўшимчалар бўлгани учун у хира тусда бўлади. **Ёқут, феруза** номли қимматбаҳо тошлар ҳам, таркибида турли қўшимчалар бўлган тиниқ корундлар (масалан, ёқутда хром, ферузада титан ва темир қўшимчалари бўлади) табиий нодир тошлар табиатда тарқалган.

Алюминий табиатда алюмосиликатлардан ташқари бошқа минераллар — **алуниит**  $[KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_3]$ , **криолит**  $(Na_3[AlF_6])$ , **шпинель**  $[Mg(Al_2O_4)]$ , оксиди ва унинг гидрати  $\alpha$ -**корунд** ва **боксит** ҳолида учрайди. Улардан ташқари, эркин ҳолда маълум бўлмаган метаалюминат ксилота  $(HAlO_2)$  нинг Mg ва Zn ионлари билан ҳосил қилган  $Al_2O_4^{2-}$  тутган бирикмалари — **шпинеллар** куб панжара ҳосил қиладилар, улардаги ксилород 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.

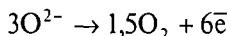
**Олиниши.** Ҳозирги вақтда алюминий олиш учун 1886 йилда Геру ва Холл қўллаган электролиз усулидан фойдаланилади. Бунда хомашё сифатида боксит  $(Al_2O_3 \cdot nH_2O)$  дан фойдаланилади. Аввал, бокситдан алюминий оксид олинади, сўнгра алюминий оксиднинг суюқлантирилган криолитдаги эритмаси электролиз 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. Электролитнинг суюқланиш температурасини янада пасайтириш мақсадида унга турли фторидлар  $(CaF_2, MgF_2, \text{ва } AlF_3)$  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 парчаланadi:



Ток берилганда  $Al^{3+}$  ионлари катодда қайтарилadi:



$O^{2-}$  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 тозаланеди: хомаки алюминийдан анод ўрнида, тоза алюминийдан эса катод сифатида фойдаланиб, таркибида 99,99%  $Al$  бўлган тоза маҳсулот олинади.

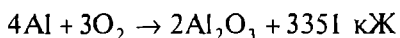
Алюминийни олишда табиий минераллардан алюминий оксидни ажратиб олиш энг муҳим босқич ҳисобланади. Бунда олинандиган маҳсулотлардан муҳими  $Al_2O_3$  нинг турли даражада гидратланган шакллари — **алюмогельлар (гидраргиллит, байерит)**лардан  $\alpha$ - ва  $\gamma$ -шаклдаги  $Al_2O_3$  олинади. Адабиётларда келтириладиган маълумотларга қараганда алюминийнинг  $\alpha$ - ва  $\gamma$ -шаклларидан 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 юпқа тахта ва ингичка симлар тайёрлаш мумкин.

Алюминий кимёвий жиҳатдан жуда актив металл. Алюминий — типик амфотер элемент.

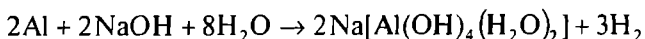
Алюминийнинг кислород билан бирикиш қобилияти ниҳоятда кучли бўлганлиги сабабли унинг сирти зич ва мустаҳкам парда билан қопланади, алюминийни ҳаво таъсирида емирилишидан сақлаб туради.

Кукун ҳолидаги алюминий ҳавода қиздирилганда ёнади:

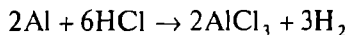


Ҳимоя пардаси кўчирилган алюминий сувдан водород ажратиб чиқаради. Алюминий, деярли барча кислоталар билан реакцияга киришади; концентрланган нитрат кислотатада пассивланади.

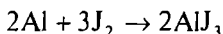
Алюминий ишқорларда эриб **алюминатларга** айланади: бундай реакция натижасида водород ажралиб чиқади:



Алюминий кислоталарда эриганида ҳам водород ажралиб чиқади:

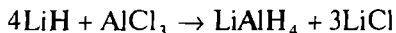


Алюминий одатдаги температурада галогенлар билан бирикиб алюминий галогенидлар ҳосил қилади. Масалан, алюминий кукунининг йод билан аралашмасига бир томчи сув (бу ерда сув катализаторлик вазифасини бажаради) қўшилганида иссиқлик ва ёруғлик чиқади:

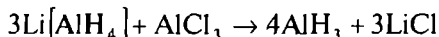


Алюминий 800 °С да азот билан бирикиб, алюминий нитрид  $\text{AlN}$ , 1000 °С да олтингугурт билан  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , 2000 °С да кўмир билан алюминий карбид  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ҳосил қилади.

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  $\text{LiAlH}_4$  катта аҳамиятга эга, уни ҳосил қилиш учун литий гидрид ва алюминий хлориднинг эфирдаги эритмалари қуйидагича ўзаро реакцияга киритилади:



$\text{LiAlH}_4$  — 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:

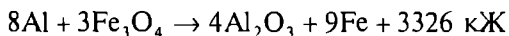


### XI.3.1. Алюминий бирикмалари

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 ромбоэдрик 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 чидам-ли 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 жинс-ларини тешиш каби ишларни бажариш мумкин. Ҳозирги вақта ёқут ҳам сунъий усулда олинади (бунинг учун кукун ҳолидаги  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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(II) оксид**  $\text{Al}_2\text{O}$  учувчан модда бўлиб, алюми-ний билан  $\text{Al}_2\text{O}_3$  аралашмаси юқори температурада қизди-рилганида ҳосил бўлади.

**Алюминий гидроксид**  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Алюминий тузлари эрит-масига ишқор таъсир эттирилганда  $\text{Al}(\text{OH})_3$  чўкмаси ҳосил бўлади. У  $\text{pH}=4,1\text{—}6,5$  қийматга эга бўлган кучсиз кисло-тали муҳитда чўкади; сувда кам эрийди; унинг эрувчандик кўпайтмаси:

$$[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 8 \cdot 10^{-32} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ дир.}$$

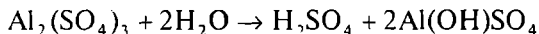
$\text{Al}(\text{OH})_3$  кислота каби диссоциланиш константаси  $6 \cdot 10^{-13} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{Al}(\text{OH})_3$  амфотер электролит, унинг асос тарзида тўла диссоциланиш константаси  $1 \cdot 10^{-33}$  га тенг.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам яхши эрийди.

Сопол (керамика) моддалар билан  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нинг аралаш-малари — **керметлар** юза қатлами металллар ёки металлси-мон моддалар (масалан,  $\text{Ti}_6\text{O}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}$  ва бошқалар) билан

қоплаш натижасида ҳосил бўлган композитлар кўпинча уларни ташкил этган бошланғич моддаларнинг хоссаларидан ижобий томондан катта фарқ қилиши технологик жараёнларда аҳамияти катта.

$\text{NaAlO}_2$  — натрий метаалюминат деб юритилади. Магний метаалюминат  $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$  табиатда **шпинель** номли минерал тарзда учрайди. Эритмадан чўкадиган алюминий гидроксиднинг ҳолати эритмадаги рН қийматига ва температурага боғлиқ. Паст температурада чўккан гидроксид гел хоссаларига эга, у аста-секин қисман кристалл шаклга ўтади. Юқори температурада ( $150^\circ\text{C}$  ларда) кислотали эритмадан  $\text{AlO}(\text{OH})$  таркибли чўкма ҳосил бўлади. Яна ҳам юқори температурада алюминий гидроксид  $\text{Al}(\text{OH})_3$  га айланади;  $1000^\circ\text{C}$  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  $420^\circ\text{C}$  гача қиздирилганда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  га айланади.

$\text{Al}^{3+}$  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  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , тўлиқ гидролизланади. Кучли кислоталарнинг алюминий тузлари (алюминий сульфат, алюминий нитрат) ҳам сувда гидролизланади, улар кислотали реакция намоеён қилади, масалан:



Алюминий сульфат сувни тозалашда қоғоз ишлаб чиқаришда ва бошқа соҳаларда ишлатилади.

Агар алюминий сульфат эритмасига  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ёки  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  қўшиб, ҳосил бўлган аралаш эритма буғлатилса, *калийли ёки аммонийли аччиқтош кристалланади*. Аччиқтошлар калий, аммоний ва алюминий сульфатлардан иборат қўшалок тузлардир:

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  ва  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$   
Аччиқтошлар саноатда, тиббиётда, қандолатчиликда ишлатилади.

Алюминий хлорид  $\text{AlCl}_3$  (ёки  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ) — 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.

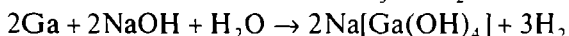
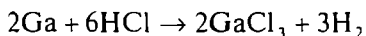
#### XI.4. ГАЛЛИЙ — Ga

Барқарор изотоплари  $^{69}\text{Ga}$  (Ер қобиғидаги галлийнинг 60,2% и) ва  $^{71}\text{Ga}$  (Ер қобиғидаги галлийнинг 39,8% и). Галлийнинг сунъий радиоактив изотопларидан  $^{72}\text{Ga}$  (ярим емирилиш даври 14,2 соат) радиоактив индикатор сифатида фойдаланилади. Ga нинг электрон конфигурацияси  $\text{KLM4s}^24p^1$ .

Галлийнинг мавжудлигини 1871 йилда Д. И. Менделеев башорат этган эди. Уни 1875 йилда француз олими Лекокде-Буабодран соф ҳолда ажратиб олиб, хоссаларини ўрганди. Бу олимнинг тадқиқотлари Д. И. Менделеев фикрини тўла тасдиқлади.

Галлийнинг ягона минерали **галлит**  $\text{CuGaS}_2$  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 кристалланади. Галлий ўзининг кимёвий хоссалари билан алюминийга жуда ўхшайди. Масалан, галлий ҳам алюминий сингари кислоталарда ва ишқорларда эрийди:



Галлий бирикмаларда оксидланиш даражаси учга тенг бўлади. Галлий 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 ( $15^\circ\text{C}$

дан паст) температураларда суюқлантирилади. Галлий гидрид  $Ga_2H_6$  (дигаллан)  $139^\circ C$  да қайнайдиган 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 алюминий гидроксид каби амфотер хусусиятга 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 кўнғир тусли кукун —  $Ga_2O$  ҳосил бўлади.

#### XI.5. ИНДИЙ — In

Индийнинг тартиб рақами 49. Нисбий атом массаси 114,82. Изотопларининг масса сонлари: 113, 115. Электрон конфигурацияси  $KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^1$ .

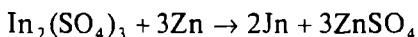
Индий 1863 йилда Олмония олимлари Ф. Рейх билан Т. Рихтер томонидан Фрейберг шаҳри яқинидан келтирилган рух алдама минералини спектроскоп билан таҳлил қилиш натижасида кашф этилган (индий сўзи индиго сўзидан олинган, чунки унинг спектрида зангори чизиқлар кузатилган).

Индий 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. Индий оғирлик жиҳатидан Ер пўстлоғининг  $1 \cdot 10^{-5}\%$  ини ташкил қилади.

**Олиниши.** Индий олишда рух, кўрғошин, мис, қалай каби металлар 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 хомачи 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 электрохимёвий усулларда олинади.

**Хоссалари.** Индий пластик ва юмшоқ, кумушсимон оқ ялтироқ 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 хоссалари билан галлийга ўхшайди. Индий суюқланиш температурасидан юқори температурага қадар ҳавода қиздирилганида  $In_2O_3$  га айланади. Хлор ва бром билан одатдаги температурада йод билан қиздирилганда реакцияга киришиб  $InCl_3$ ,  $InBr_3$  ва  $InJ_3$  ларни ҳосил қилади. Индий нам ҳавода коррозияга учрайди.

**Ишлатилиши.** Индий турли осон суюқланадиган қотишмалар тайёрлашда (индий-галлий қотишмаси 16 °С

да суюқланади), бошқа металллар сиртини қоплашда (бунда индий металлни коррозиядан сақлайди ва унга безак беради), вакуум асбобларда, яримўтказгичлар техникасида ва ҳоказоларда ишлатилади. Индий антимоид  $\text{JnSb}$  жуда яхши яримўтказгич; унинг электр ўтказувчанлиги инфрақизил нурлар таъсирида ўзгаради. Шунинг учун индий антимоид инфрақизил детекторларда (яъни қоронғида иссиқ жисмларни аниқловчи асбобларда),  $\text{JnAs}$  — 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. Германияга озроқ индий қўшилса германийнинг яримўтказувчанлик хосса-си тубдан яхшиланади.

### XI.6. ТАЛЛИЙ — Tl

Табиий таллий таркибидаги барқарор изотоплари  $^{203}\text{Tl}$ (29,50%) ва  $^{205}\text{Tl}$ (70,5%) маълум. Электрон конфигурацияси.  $\text{KLMN } 5s^25p^65d^{10}6s^26p^1$ .

1861 йилда Крукс теллур излаб Герцдаги сульфат кислота ишлаб чиқариладиган заводнинг қўрғошин камера-ларидан 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  $^{207}\text{Tl}$  ва  $^{210}\text{Tl}$  изотоплари табиий радиоактив элементларнинг емирилиш маҳсулотларида бўлади. Таллий минераллари қуйидагилардан иборат: **лорандит**  $\text{TlAsS}_2$ , **крукезит** —  $(\text{Cu, Ag, Tl})_2\text{Se}$  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%  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  бор. Кўпинча индий ва галлий учрайдиган жойларда таллий ҳам учрайди.

**Олиниши.** Таллий олиш учун рух, қўрғошин сульфидлар ёнганида ҳосил бўладиган чангдан хомашё сифатида фойдаланилади. Бу чангни иссиқ сувда эритиб, сўнгра унга рух таъсир эттириб кадмий ва таллий аралашмаси чўктирилади. 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 кислотада яхши, хлорид кислотада ёмон эрийди, чунки кам эрувчан  $TlCl$  ҳосил бўлади; сульфат кислотада ҳам ёмон эрийди. Суюлтирилган ишқорлар билан реакцияга киришмайди. Таллий галогенлар билан одатдаги ҳароратда реакцияга киришади. У ўзининг кимёвий хоссалари жиҳатидан кумушга ва 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  $\alpha$  - ва  $\beta$ -шакл ўзгаришлар ҳосил қилади.  $Tl$   $232^\circ C$  да  $\beta$ -таллийга ўтади.

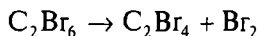
## **XI.7. АНОРГАНИК МОДДАЛАРГА ҲОС ЗАНЖИР, ХАЛҚА ВА КАТАК ТУЗИЛИШИГА ЭГА БЎЛГАН МОДДАЛАР (КЛАСТЕРЛАР)**

### **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  $Si_nH_{2n+2}$  бўлган узун занжирли бирикмаси термодинамик жиҳатдан турғун бўлиши керак эди. Алканларда бундай бирикмаларнинг турғун

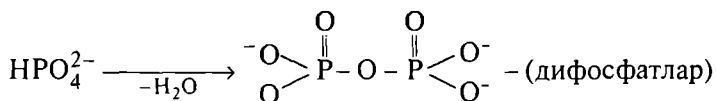
бўлишига уларнинг активланиш энергиялари юқори ва шу сабабли кинетик жихатдан инерт бўлишига олиб келади. Полисиланларда  $n$  энг кўпи билан 8 га етиши аниқланган. Силанлардаги водород атомлари ўлчами каттароқ бўлган ўринбосар билан алмаштирилганда моддалар турғунлигининг юқорилишига қуйидаги далилларни келтирсак бўлади:

$\text{Si}_2\text{Br}_6$  265 °С да парчаланмасдан ҳайдалади, лекин  $\text{C}_2\text{Br}_6$  200 °С да парчаланади:



Германий-қалай-қўрғошин қаторида гидридларнинг турғунлиги кескин камайиб боради.

Аралаш атомли **гетерокатенлар** аорганик кимёда **гомокатенларга** кўра кўпроқ учрайди. Масалан, оддий термик дегидратланиш жараёнида оксокислоталар, тузларнинг анионлари гетерокатенларга айланади:

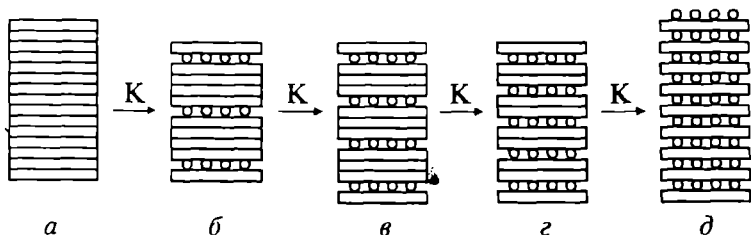


Бундай жараённи бошқача усулда ҳам амалга ошириш мумкин:



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» зарралар (масалан, калий) сингиб кириб  $\text{KC}_x$  ва бошқа мураккаб таркибли фазаларни юзага келти-

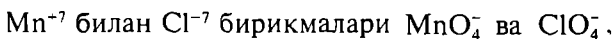
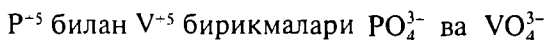


XI.1-расм. Графит қатламлари орасига калий атомларининг сингиб кириши натижасида клатратларнинг ҳосил бўлиши.

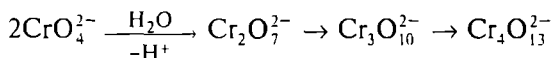


риб чиқаради (XI.1-рasm). Графитда қатламлар орасидаги масофа катталашади (0,502 нм), металл ионланган ҳолатга ўтади ва эркин электронлар электр оқимини ўтказувчи зонада пайдо бўлади. Клатратларнинг яна бир тури — **гил-тупроқ** [таркиби  $(\text{Na}_2\text{Al}_{22})\text{O}_{34}$ ] сунъий усулда олинадиган натрий ионига бой бўлган  $(\text{Na}_{2,38}\text{Al}_{21,81})\text{O}_{34}$  ўзининг таркибидаги  $\text{Na}^+$  ни ишқорий металллар иони ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) ва бошқа катионлар ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ) га ал-маштира олади.

**Изополианионлар** кўпинча айни группачадаги металл-масларнинг энг юқори оксидланиш даражасига ўхшаш ора-лиқ металлларнинг бирикмалари иштирокида ҳосил бўла-ди, масалан:



Бундай маҳсулотларнинг олигомерланиши осон сув моле-кулаларини йўқотиш натижасида ҳосил бўлади:



Олигомер таркибидаги металл ионлари миқдорининг ўзга-риб боришини ионлар радиуси билан боғлиқлигини қуй-идаги қаторлар таққослаш билан кўриш мумкин (ионлар радиуси, нм ҳисобида):

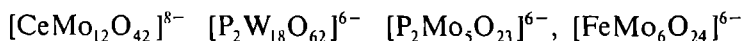


$\text{Ta}^{+5}(0,064)$ ; уларга мос келадиган полианионлар таркиби

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  $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$

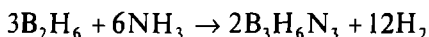
**Гетерополианионлар** таркибида икки хил марказий атом иштирок этган ҳолда юзага келиб чиқади. Бундай бирик-малар таркиби Э:Э = 1:12 га жавоб беради:



Бундай гетерополианионларнинг ҳосил бўлиши фосфор ва мишьякнинг сифат ва миқдор анализидида катта аҳамиятга эга.

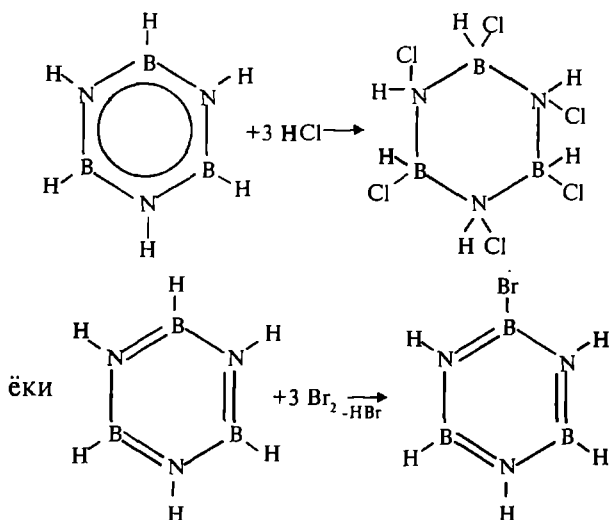
### XI.7.2. Ҳалқа тузилишига эга бўлган бирикмалар

Ҳалқа тузилишига эга бўлган модда — боразин 1926 йилда аммиак билан диборан аралашмасини қиздириб олинган:

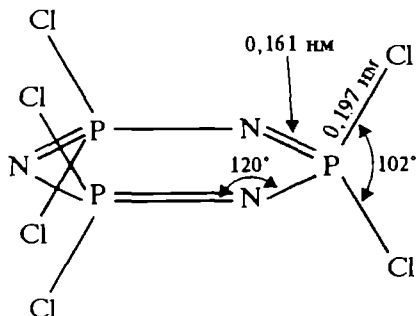


унинг фазовий тузилиши 339-бетда келтирилган.

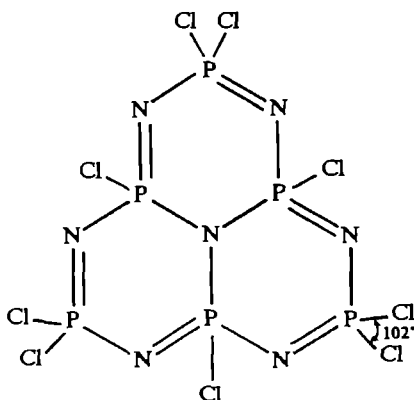
Бу молекулада В ва N атомларининг электрманфийлиги фарқи ҳисобига азот атомида манфий заряд зичлиги каттароқ, борда эса мусбат заряд тўпланади ва борнинг электрофилъ, азотнинг нуклеофилъ хусусиятга эга бўлган заррачалар билан бирикишини осонлаштиради:



**Фосфазенлар**  $PCl_5$  нинг  $NH_3$  билан реакцияси асо-  
сида таркиби таҳминан  $(PN_2H)_n$  ёки  $(PCl_2)_n N_n$  бўлган ҳалқа  
тузилишига эга. Охириги бирикмада *n*-қиймати 3-8 бўлиши  
аниқланган. Моддадаги хлор ўрнида бром ҳам бўлиши мум-  
кин, лекин йод тутган бирикмалар олинмаган.



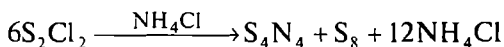
Таркиби  $P_6Cl_9N_6$ , бўлган ҳалқа полимерининг тахминий тузилишини қуйидагича тасвирлаш мумкин.



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. Олтингугурт(VI) оксиднинг  $\alpha$ -тримери полиморф,  $\beta$ -тримери узун толасимон тузилишга эга бўлса, унинг  $\gamma$ -тримери эса ҳалқа кўринишдаги қаватлардан ташкил топган.

Олтингугурт хлорид  $S_2Cl_2$  органик эритувчиларда  $NH_4Cl$  билан қиздирилганда  $S_4N_4$  га айланади:



Бу модда ҳавода турғун, зарба таъсирида портлайди. Бир хил атомлардан ташкил топган гомоҳалқали бирикмалар қаторига органик эритувчиларда мавжуд бўлган  $S_6$ ,  $S_7$  ва қаттиқ ҳолатдаги  $S_8$  ларда ташқари кучли кислотали эритмаларда ҳосил бўладиган  $X_m^{n+}$  таркибли  $S_4^{2+}$ ,  $Se_4^{4+}$ ,  $Te_4^{4+}$ ,  $Te_6^{2+}$ ,  $S_4^+$ ,  $S_8^{2+}$ ,  $S_{16}^{2+}$ ,  $Sb_8^{2+}$ ,  $Te_6^{2+}$  ионларни келтириш мумкин.  $Se_8^{2+}$  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

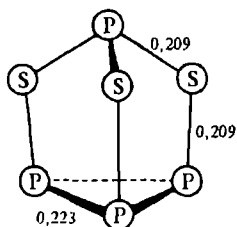
Улар юқорида кўриб ўтилган клатратларга ўхшаш бўлади. Бундай бирикмалар қаторига тетрафосфор ( $P_4$ ) ( $P_4O_6$  ва  $P_4O_{10}$ ) киради. Шундай бирикмалар  $P_4S_3$ ,  $P_4S_5$ ,  $P_4S_7$  ва  $P_4S_9$  нинг фазовий тузилиши қуйидаги расмда келтирилган. Мишьякнинг  $As_4S_4$  ва  $As_4S_6$  бирикмалари ҳам катаксимон тузилишга эга.

Катак кўринишига эга бўлган бирикмаларни уч гуруҳга бўлиш мумкин:

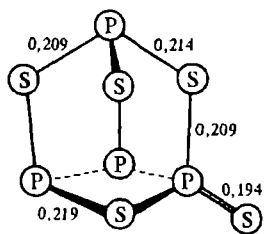
1. **Клозо** (ёпиқ) бирикмалар
2. **Нидо** (қисман очиқ, қуш инисимон) бирикмалар
3. **Арахно** (ўргимчак тўри симон) бирикмалар

Қуйида боранлар учун шундай бирикмалар тузилиши келтирилган.  $B_6H_{10}$  ёпиқ катак бирикма эканлиги унинг 6 та чўққисидаги бор атомларидан фақат бири битта водород атоми (экзо-водород) билан бириккан, қолганлари эса икки бор атомларини бирлаштириб турувчи (эндо-водород) кўприк ҳосил қилувчи атомлардир.

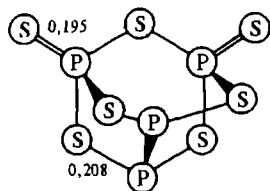
Октаэдр тузилишига эга бўлган  $B_6H_{10}$  молекуласидан чўққидаги бор атоми чиқариб ташланган ҳолга жавоб берадиган молекула қуш уясини эслатади, уни биз тетрагонал пирамида кўринишида тузилган десак ҳам бўлади (бундай вазият пентагонал пирамида ҳолида ҳам  $C_6H_{10}$  да ҳам кузатилади).



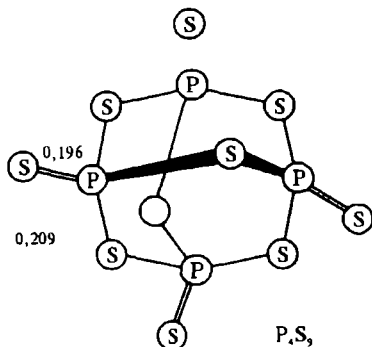
$P_4S_3$



$P_4S_5$

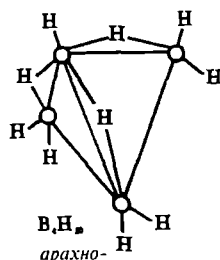
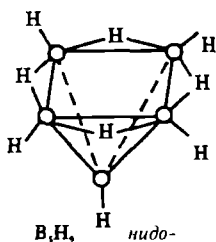
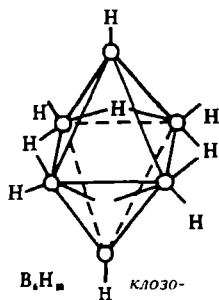


$P_4S_7$



$P_4S_{10}$

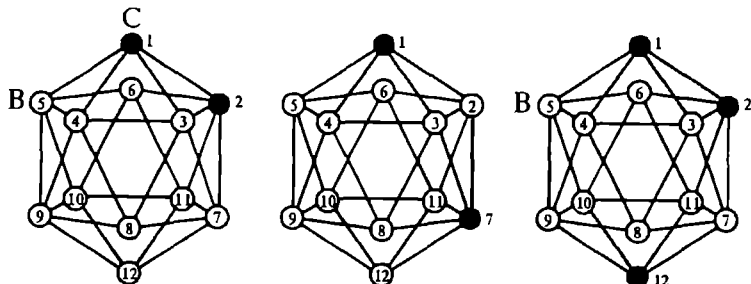
**Клозо** — бирикмадан иккита бор атоми чиқариб юборилганда ҳосил бўладиган шакл **арахно** турга тааллуқли бўлиб, унинг бошқа турини пентаборан  $B_5H_{11}$  да ҳам кузатиш мумкин:



**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 °C да (*мета*-изомер) — 1,7 маҳсулот, 620 °C ларда учинчи маҳсулот—1,12 (*пара*-изомер) ҳосил бўлади.

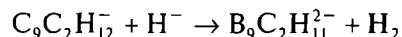
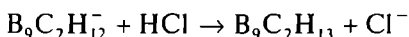
Келтирилган структур формулаларда иккита углерод атомининг ўзаро жойлашиши фарқ қилиши ҳисобига 1,2; 1,7 ва 1,12 изомерлар ҳосил бўлиши қуйида яққол кўрсатилган.



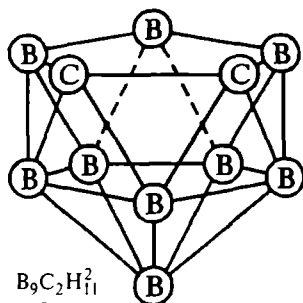
**Клого** — бирикма  $\text{CH}_3\text{O}^-$  билан реакция натижасида 1,2—дикарба-клого-додекаборанга айланади:



ҳосил бўлган анион осон  $\text{H}^+$  ионини ёки бириктиради, ёки асосларга беради:



Охирги ионга карболлид иони деб ном берилган, у **нидо**—тузилишга эга. Бу ион циклопентадиенил иони каби п-лиганд сифатида карболлил комплекслар ҳосил қилади (формулада фақат В ва С атомлари акс эттирилган).



$\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$   
нидо-ион

#### XI.7.4. Металлар кластерлари

Биринчи марта XX аср бошида  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  да металл-металл боғланишга эга бўлган димер табиатли бирикмаларга аҳамият берилди, бундай бирикмаларда металл атомининг

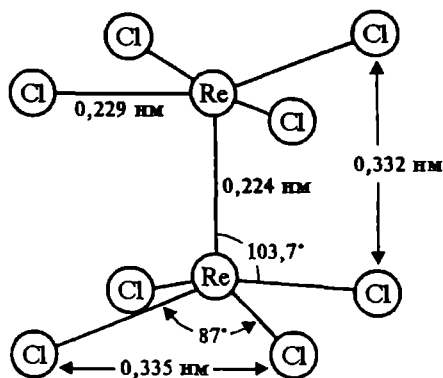
ядроси кластер ядро, бирикмаларнинг ўзлари эса кластерлар деб аталади. Бундай бирикмалар кўп ўзакли карбониллар, нитрозиллар ва уларга ўхшашлар, ҳамда органик лигандлар ёки галогенид комплекслар орасида кўплаб учрайди.

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.

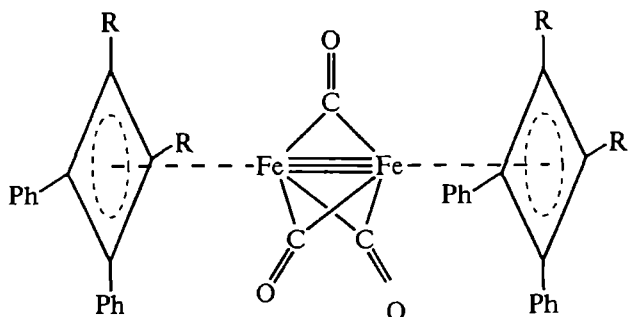
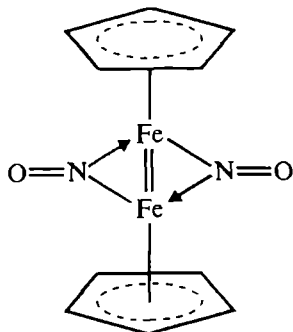
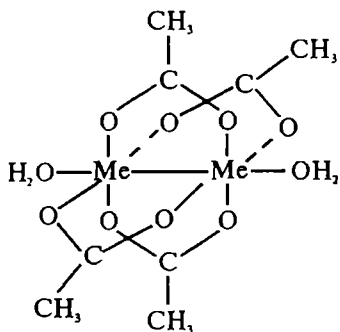
Кластер ҳосил қиладиган атомлар учун атомланиш энергияси юқори, яъни суюқланиш ва қайнаш температуралари юқори бўлган Zr, Nb, V, Tc, Ru, Rh, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir ва Pt металлларга хосдир.

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.  $[Re_2Cl_8]^{2-}$  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 ( $\sigma$ -боғ),  $d_{xz}$ - ва  $d_{yz}$ -орбиталларнинг  $d_\pi-d_\pi$ —қопланишида 2 та  $\pi$ -боғланиш қатнашади. Яна қолган  $d_{xy}$ -орбиталлар орасидаги қоплаш натижасида  $\delta$ -боғ ҳам қатнашади, жамми бўлиб  $\text{Re}-\text{Re}$  боғланишида тўрт каррали боғ пайдо бўлади. Тажрибаларда аниқланишича  $[\text{Re}_2\text{Vg}_8]^{2-}$  да бу боғланиш энергияси 408 кЖ га тенг экан.

Икки ўзакли бирикмаларни IV давр элементларидан  $\text{Cu}$  ва  $\text{Cr}$   $[\text{Me}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$  (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).

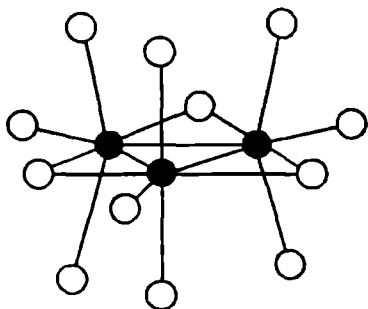


**Уч ва тўрт ўзакли кластерлар** орасида чуқур тадқиқот қилинган бирикмалардан рений (III) хлориднинг тўқ-бинафша рангли ( $t_{\text{суюқ.}} = 257^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{қайн.}} = 327^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = -264 \text{ кЖ}$ ) тримерини айтиб ўтиш мумкин. Бу бирикмада  $\text{Re—Re}$  оралиқ 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 ўзак ҳосил қилувчи атомлар боғланиши анча мустаҳкам бўлади.

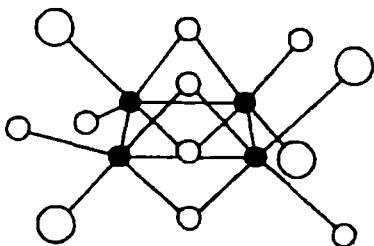
Бу бирикмаларда ҳар бир  $\text{Re}$  атоми тўрттадан электрон ҳисобига қўшни атомлар билан қўш боғлар ҳосил қилади.

$\text{ReCl}_3$  концентрланган хлорид кислотада  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$  ионини ҳосил қилади, бундай ионларда  $\text{Cl}^-$  иони бошқа галогенид ионлари билан аралаш галоидли бирикмалар ҳосил қила олади.

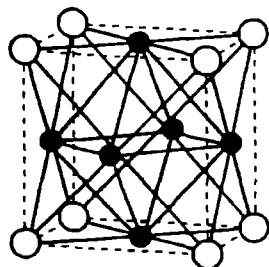
Тўртўзакли кластерларга  $\text{Mo}_4\text{Cl}_8(\text{R}_3\text{P})_4$  ни мисол тариқасида келтириш мумкин (XI.5-расм), унда  $\text{Mo—Mo}$  оралиғида якка ва учбоғлар ҳосил бўлади. Молекуладаги тўрта хлор атоми кўприк вазифасини бажарса, қолган тўртта си монодентат лиганд ҳолида тўрта молибден атомига бириккан. Тўртта алкилфосфин группалари қўшни молекулаларга нисбатан *транс*-ҳолатда жойлашган.



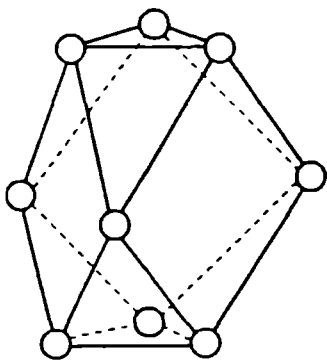
XI.4-расм. Уч ўзакли  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$  анионнинг тузилиши.



XI.5-расм. Тўрт ўзакли молибден кластерининг тузилиши.



XI.6-расм. Олти ўзакли  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$  катионининг тузилиши.



XI.7-расм.  $[\text{Bi}_6]^{5+}$  катиони тригонал призмасининг тузилиши.

Юқориди кўриб ўтилган бирикмалардан ташқари бир неча хил мураккаб таркибга эга бўлган кластерлар ҳам олинган.

**Октаэдр тузилишига** эга бўлган  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ ,  $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ ,  $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}]^{2+}$  (бу бирикмаларда  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) кластерларда металл атомлар октаэдрнинг чўққиларида, галоген ионлари эса октаэдр ташқарисидаги кубнинг чўққиларида, жойлашади (XI.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  $[\text{Bi}_9]^{5+}$ ,  $[\text{Ge}_9]^{2-}$ ,  $[\text{Ge}_9]^{4-}$ ,  $[\text{Pb}_5]^{2-}$ ,  $[\text{Pb}_9]^{4-}$  ва  $[\text{Sn}_7]^{3-}$ , полиион бирикмаларни ҳосил қилиш учун бундай металлларнинг ишқорий металллар билан қотишмаларини аммакда эритиш натижасида ҳосил қилган. Мисол тариқасида  $[\text{Bi}_9]^{5+}$  катионинг тузилиши XI.7-расмда келтирилган. Юқориди айтиб ўтилган галоген ионини тутган металл кластерларидан ташқари кўп ўзакли карбониллар, нитрозиллар ва бошқа ўхшаш бирикмалар кўплаб синтез қилинган.

## XII б о б

### ЁНАКИ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

#### XII.1. ДАВРИЙ СИСТЕМА ЁНАКИ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Ёнаки группача элементлари жумласига катта даврларнинг  $d$ - ва  $f$ -элементлари киради. Улардан  $d$ -элементлар ҳар қайси катта даврда  $s$ - ва  $p$ -элементлар орасидаги 10 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 куйидаги умумий қонуниятлар мавжуд.

1. Бир элементдан иккинчи элементга ўтганда қўшилиб борадиган 1 электрон  $d$ -элемент атомининг сиртқи поғонадан битта ичкари  $[(n-1)d]$  поғонага жойлаша боради.

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  $(n-1)d$ -орбиталларга жойлашади. Шунга кўра,  $d$ -элементларнинг кимёвий хоссалари сиртқи ва сиртқидан битта ичкариги поғоналарга жойлашган электронлар сонига боғлиқ.

4. Барча  $d$ -элементлар ўзгарувчан оксидланиш даражаларини намоён 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 металллар 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  $4f$ -орбиталларга 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

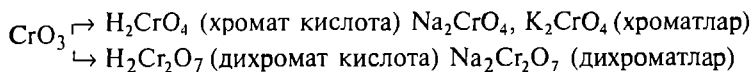
валентли бўлади, чунки унинг  $4f$ -ҳолатдаги бир электро-ни  $5d$ -ҳолатга ўтиши мумкин.

8. Лантаноидлар қаторида церийдан лютетийга ўтган сари атом ва ионларнинг радиуслари кичиклашиб (**ланта-ноид киришим**) боради. Шунга ўхшаш ҳодиса актиноидлар туркумида (**актиноид киришим**) ҳам кузатилади.

9. Лантаноидлар қаторида  $4f$ -орбиталларнинг аввал бит-та, кейин иккита электрон билан тўлиб бориши туфайли лантаноидлар қаторидаги оддий моддалар ва бирикмалар хоссаларида **ички даврийлик** ҳодисаси кузатилади.

10. Актиниодларнинг координацион сонлари 4—12 ат-рофида бўлади.

**$d$ -металл атомининг оксидланиш** даражаси ортган сари унинг оксид ва гидроксидларининг асослик хоссалари заифлашиб, кислоталик хоссалари кучаяди. Масалан,  $\text{CrO}$  — асос хоссага эга,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — амфотер оксид,  $\text{CrO}_3$  — кислотали оксид.  $\text{CrO}_3$  га иккита кислота (биноба-рин, икки хил туз) мувофиқ келади:



Ёнаки группача элементларида ядронинг заряди орт-ган сари  $d$ -металлнинг кимёвий активлиги кўпинча пасаяди. Масалан, олтин кимёвий активлик жиҳатидан мисга қара-ганда бирмунча орқада туради.

Барча ( $nd^{10}$ -элементлардан ташқари)  $d$ -металлларнинг бирикмалари (оксид, туз, комплекслари) ўзига хос ранг-га эга. Рангларнинг ҳосил бўлиши бу элементлар атомла-рида бўш  $d$ -орбиталлар борлиги билан изоҳ қилинади. Элек-трон 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 фер-ментлар 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 кон-фигурациялари ва биринчи, иккинчи ҳамда учинчи ион-ланиш 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 қийматга эга. Шу сабабдан  $\text{Cu}^+$  ион юқоридаги қатор элементларининг бир зарядли ионларига қараганда анча барқарор.

$I_3$  қийматларининг катталигига мувофиқ IV давр оралиқ металлари 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 айниқса Zn учун энг юқори қийматларга эга. Шунга асосланиб,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ионларини оксидлаш қийин,  $\text{Zn}^{3+}$  га мувофиқ 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 даражаси намоён қилади; унинг оксидланиш даражаси учга тенг бўлаолмайди. Кальций фақат икки валентли бўла олади. Кальцийдан кейинги (яъни оралиқ) металллар ўзгарувчан валентликлар намоён қилади. Бунинг сабаби шундаки, 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,  $\text{Co}^{3+}$  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 элементларининг баъзи муҳим хоссалари

	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Зичлик, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1,54	2,99	4,5	5,95	7,19	7,44	7,87	8,84	8,91	8,94	7,14
Атом радиуси, нм	0,197	0,161	0,146	0,134	0,127	0,130	0,126	0,125	0,126	0,128	0,139
Суюқланиш температураси, °C	847	1539	1668	1900	1875	1244	1536	1493	1453	1083	419,7
Қайнаш температураси, °C	1470	2832	3169	3400	2680	2080	2870	2960	2910	2600	908,4
НЭМ	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,9	1,9	1,9	1,6
Ионланиш потенциаллари, В											
$I_1$	6,133	6,82	6,74	6,8	7,4	7,89	7,87	7,63	7,726	7,726	9,394
$I_2$	11,87	12,80	13,58	15,13	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, $E^0$ ( $\text{Э}^{2+}/\text{Э}$ ), 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	$[\text{Ar}]3d^04s^2$	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	$[\text{Ar}]3d^24s^2$	$[\text{Ar}]3d^34s^2$	$[\text{Ar}]3d^44s^1$	$[\text{Ar}]3d^54s^2$	$[\text{Ar}]3d^64s^2$	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	$[\text{Ar}]3d^84s^2$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$

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 нотурғун.

### 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.

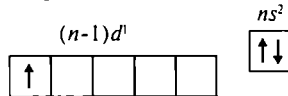
Бу элементлар кимёси кейинги йилларда батафсил ўрганилди; уларни бир-биридан ажратишнинг янги усуллари топилди ва бу элементларнинг қўлланиш соҳалари жуда кенгайиб кетди.

Скандий, иттрий фақат биргина изотопдан иборат:  $^{45}\text{Sc}$  ва  $^{89}\text{Y}$ . Улар табиатдаги скандий ва иттрийнинг 100% ини ташкил қилади. Лантанда иккита изотоп бор:  $^{139}\text{La}$  (табиий лантаннинг 99,911%) ва  $^{138}\text{La}$  (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  $^{227}\text{Ac}$  бўлиб, унинг ярим емирилиш даври 21,6 кун, 13 та лантаноиднинг барқарор изотоплари бор: фақат проме-

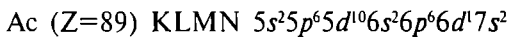
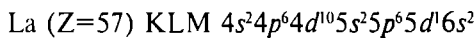


тийда ( $Z=61$ ) битта ҳам барқарор изотоп йўқ. Тоқ рақамли лантаноидлар ( $Z=63$  дан бошқа) нинг ҳар бирида фақат биттадан барқарор изотоп, жуфт рақамли лантаноидларнинг ҳар бирида эса 6—7 тадан барқарор изотоп мавжуд.

Скандий, иттрий, лантан, актиний атомларидаги  $(n-1)d^1 ns^2$  электронлар — бу элементларнинг валент электронлари бўлиб, улар қуйидагича жойлашади:



Уларнинг электрон конфигурациялари қуйидагича:



Бу элементларнинг кимёвий боғланишда иштирок этадиган валент электронлари сиртқи поғона ( $d^1 s^2$ ) 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 айни 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.

**Табиатда тарқалиши.** Скандий, иттрий, лантан ва айниқса актиний нодир ва тарқоқ элементлар жумласига

## IIIБ группача элементларнинг баъзи хоссалари

Хоссалар	$_{21}\text{Sc}$	$_{39}\text{Y}$	$_{57}\text{La}$	$_{89}\text{Ac}$
Валент электронлар конфигурацияси	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$6d^17s^2$
НЭМ	1,3	1,2	1,0	1,1
Атом радиуслари, нм	0,164	0,181	0,187	0,203
Ер пўстлоғидаги миқдори, %	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-10}$
Ионланиш потенциаллари, эВ:				
$I_1$	6,562	6,217	5,547	5,10
$I_2$	12,80	12,24	11,0	12,10
$I_3$	24,80	20,50	19,20	—
$\text{Э}^{3+}$ 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 $E^0_{(\text{M}^{3+}/\text{M})}$ , В	-2,077	-2,372	-2,522	-2,60

киради, уларнинг ўзига хос минераллари йўқ. Sc, Y, La, табиатда лантаноидлар, цирконий, гафний, торий, қалай ва бошқа металлларнинг рудаларида учрайди. Табиатда **торт-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 бир-бириникига жуда ўхшайди, айниқса, «сийрак-ер» металлар хоссалари билан бу группача хоссалари ўртасида яқинлик кузатилади.

Уларнинг кашф этилиши тарихига қисқача тўхталиб ўтамиз.

Скандий элементини Д.И. Менделеев 1869 йилда башорат қилган. Уни 1879 йилда Скандинавиялик (Швециялик) Нильсон олишга муваффақ бўлган.

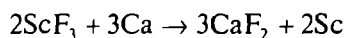
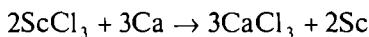
Иттрийни 1828 йилда Ф. Вёлер Швециянинг Итерби шаҳри яқинида топилган минерал таркибидан ажратиб олган.

Лантан 1839 йилда К. Моссандер томонидан «лантаноид-сийрак ерлар» оксиди сифатида кашф этилган. Уни 1902 йилда О. Мутман суюқ ҳолатдаги лантан хлоридни электролиз қилиш орқали ажратиб олган. «Лантан» сўзи юнонча «яширин» маъносига эга.

Актиний 1899 йилда А. Дебъерн томонидан уран рудалари чиқиндисидан ажратиб олинган. Актинийнинг барча бирикмалари заҳарли моддалар жумласига киради, чунки у альфа нурлар чиқариб туради.

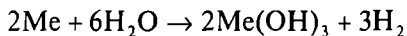
**Олиниши.** Скандий, иттрий, лантан, актиний жуда мураккаб технология асосида рудалардан фторид (масалан,  $\text{ScF}_3$ ), хлорид (масалан,  $\text{ScCl}_3$ ), оксалат [масалан,  $\text{Ac}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ], карбонат [масалан,  $\text{Ac}_2(\text{CO}_3)_3$ ] ларга ўтказилади. Сўнгра уларни магний, кальций ёки ишқорий металллар билан қайтариб, эркин ҳолдаги элементлар ( $\text{Sc}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$ ) олинади.

**Металл ҳолдаги скандийнинг олиниши.** Бу соҳада биринчи бўлиб В. Фишер 1937 йилда сувсиз скандий хлоридни суюқ  $\text{KCl}-\text{CsCl}$  системасининг эвтектик қотишмасини ( $\sim 700-800^\circ\text{C}$  да) электролиз қилиш йўли билан скандий олишга муваффақ бўлди. Фишер катод сифатида суюқ тоза рух металидан фойдаланди, ҳосил бўлган скандий рухда эриб 2% ли қотишмага ўтди. Бу қотишмадан вакуумда рухни ҳайдаб скандий миқдорини 94—98% га етказди. Бунга эришмоқ учун пассив газ атмосферасида куйидаги реакциялар амалга оширилди:



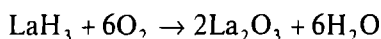
**Хоссалари.**  $\text{Sc}$  ва  $\text{Y}$  — оқ кулранг, лантан ва актиний кумушсимон-оқ рангли металллардир. Скандий ва иттрий енгил, лантан ва актиний оғир металллар жумласига киради. Бу металллар гексагонал кристалл панжара ҳосил қилиб кристалланади. Скандий жуда мўрт, иттрий ва лантан яхши болғаланувчан металллардир. Лантан — пирофор модда, майда ҳолдаги лантан ҳавода ўз-ўзидан ёниб кетади. Бу металлларнинг қайтарувчилик хоссалари  $\text{Sc}-\text{Y}-\text{La}-\text{Ac}$  қаторида чапдан ўнгга 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:

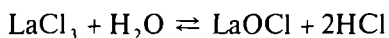


Қиздирилган скандий ва иттрий ҳам сув билан (юқорида келтирилган тенгламага мувофиқ) реакцияга киришади. Скандий, иттрий, лантан ва актиний суюлтирилган хлорид, сульфат ва нитрат кислоталарда яхши эрийди.

**Бирикмалари.** Скандий водород билан  $\text{ScH}_2$  таркибли бирикма ҳосил қилади. У электр оқимини жуда яхши ўтказадиган қора куқундан иборат. У металлсимон гидридлар туркумига киради. Лантаннынг энг барқарор гидриди  $\text{LaH}_{2,5}$  формула билан ифодаланади; уни  $\text{LaH}_2$  билан  $\text{LaH}_3$  нинг аралашмаси деб қараш мумкин.  $\text{ЭH}_3$  таркибли гидридлар сувда гидролизланади. Ҳавода қиздирилса қуйидагича реакция содир бўлади:



Бу элементларнинг галидлари  $\text{ЭГ}_3$  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 суюқланидиган, сувда эримайдиган қаттиқ жисмлар бўлиб, хлорид, бромид ва йодидлари сувда яхши эриб, гидролизланидиган моддалардир. Масалан, лантан хлориднинг гидролизини қуйидагича ёзиш мумкин:

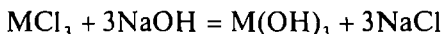


Бу тўрт элементнинг **оксид** ва **гидроксидлари**  $\text{Э}_2\text{O}_3$  ва  $\text{Э}(\text{OH})_3$  формулалар билан ифодаланади. Уларнинг оксидлари айни элементларнинг ҳавода оксидланишидан ёки уларнинг карбонат, нитрат ва оксалатлари парчаланишидан ҳосил бўлади. Улар юқори температурада суюқланидиган оқ рангли ниҳоятда барқарор моддалар бўлиб, уларнинг стандарт ҳосил бўлиш энтальпиялари жуда катта манфий қийматга эга. Масалан,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  учун  $\Delta H_{298}^0 = -1908,3$  кЖ·моль<sup>-1</sup>,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  учун  $\Delta H_{298}^0 = -1904$  кЖ·моль<sup>-1</sup>,  $\text{La}_2\text{O}_3$  учун  $\Delta H_{298}^0 = -1794$  кЖ·моль<sup>-1</sup> 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  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  дан  $\text{Ac}_2\text{O}_3$  га томон кучайиб боради. Фақат  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  кучсиз амфотер хоссаларни намоён қилади.

Бу тўрт металлнинг гидроксидларини ҳосил қилиш учун уларнинг хлоридларига ишқорлар таъсир этдирилади:

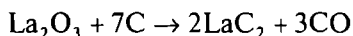


Гидроксидларининг сувда эрувчанлиги  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  дан  $\text{Ac}(\text{OH})_3$  га ўтган сари ортиб боради.

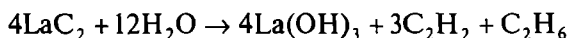
Бу элементларнинг **сульфидлари**  $\text{Э}_2\text{S}_3$  таркибга эга. Улар Э билан S нинг бевосита бирикишидан ҳосил бўлади.  $\text{Э}_2\text{S}_3$  ларнинг барчаси сариқ рангли қаттиқ моддалар бўлиб, сувда ёмон эрийди, лекин  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  каби кислоталар билан реакцияга киришади.

Бу тўрт элементнинг **нитридлари**  $\text{ЭN}$  таркибга эга. Металлни  $900^\circ\text{C}$  да азот ёки аммиак атмосферасида қиздириш орқали нитридлар ҳосил қилинади. Бу нитридлар сувда гидролизланиб **айни** металлнинг гидроксиди билан аммиак ҳосил қилади.

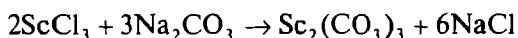
Уларнинг **карбидлари**  $\text{ЭC}_2$  таркибга эга. Карбид ҳосил қилиш учун, масалан,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ни  $2000^\circ\text{C}$  да кўмир билан реакцияга киритиш керак:



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  $[\text{ЭF}_6]^{3-}$  ва ишқорий металлларнинг сульфат, нитрат ва карбонатлари билан қўшалок тузлар ҳосил қилади [масалан,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ ].

Металл ҳолдаги скандий ядро техникасида нейтронларнинг ҳаракат тезлигини сусайтирувчи восита сифатида, қора ва рангли металлургияда сифатни яхшиловчи қўшимча ҳолида ишлатилади. Агар зангламайдиған пўлат таркибига 1% иттрий қўшилса, бундай пўлатнинг оксидланиш температураси юқорилашиб 1200—1300 °C га қадар кўтарилади. Магний ва алюминий қотишмаларига иттрий қўшилса, уларнинг мустақкамлиги ортади. Ундан ташқари, иридийли скандий ( $\text{ScIr}_2$ ), иттербийли платина ( $\text{YPt}_2$ ), рутенийли иттербий ( $\text{YRu}_2$ ), рутенийли лантан ( $\text{LaRu}_2$ ), иридийли иттербий ( $\text{YIr}_2$ ) 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  $\text{Ce}(Z=58)$ , празеодим  $\text{Pr}(Z=59)$ , неодим  $\text{Nd}(Z=60)$ , прометий  $\text{Pm}(Z=61)$ , самарий  $\text{Sm}(Z=62)$ , европий  $\text{Eu}(Z=63)$ , гадолий  $\text{Gd}(Z=64)$ , тербий  $\text{Tb}(Z=65)$ , диспрозий  $\text{Dy}(Z=66)$ , гольмий  $\text{Ho}(Z=67)$ , эрбий  $\text{Er}(Z=68)$ , туллий  $\text{Tm}(Z=69)$ , иттербий  $\text{Yb}(Z=70)$ , лютеций  $\text{Lu}(Z=71)$  лантаноидлар туркумига киради.

Улар иттрий Y ва лантан La билан бирга сийрак-ер элементлар (СЕЭ) 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  $\text{ЭРО}_4$  ва бошқа моддалар бўлган) **қумда**, фосфорит ва апатитлар билан бирга учрайди. Лантаноидларнинг муҳим минераллари **бастнезит** ( $\text{Ce, La, ...CO}_3\text{F}$ , **лопарит** ( $\text{Na, Ca, Ce, ...}_2(\text{Ti, Nb, Ta})_2\text{O}_6$ , ва **монацит** ( $\text{Ce, La, ...PO}_4$  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

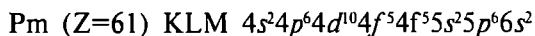
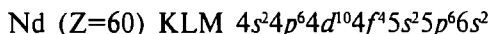
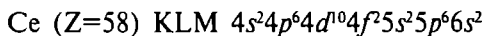
қилинган металл вакуумда суюқлантириб тоза ҳолда ажратиб олинади.

**Хоссалари.** Эркин металл ҳолатидаги лантаноид — кумушсимон оқиш 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 кукун 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.

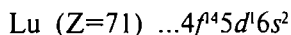
**Бирикмалари.** Лантаноидларнинг хлорид, бромид, йодид, сульфат, нитрат ва перхлорат тузлари сувда яхши эрийди. Лекин фторид, фосфат, карбонат ва оксалатлари сувда эримайди. Лантаноидлар  $K_2SO_4 \cdot M_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  (бу ерда, M —лантаноид) каби қўшалок тузлар ҳосил қилади.

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 лютеций атомларининг бешинчи поғонасида 2 та  $s$ -, 6 та  $p$ - ва 1 тадан  $d$ -электрон бор. Улар бу жиҳатдан лантани эсслатади. Бошқа лантаноидларнинг атомлари эса бешинчи  $d$ -поғоначаларидаги бир  $d$ -электрон  $5d$ -орбиталардан  $4f$ -орбиталарга кўчиб ўтганлигини қуйидаги 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 ( $f^0$ ,  $f^4$ ) электронли  $4f$ -поғоначанинг ниҳоятда барқарор эканлиги билан тушунтириш керак.

Европийда  $\text{Eu}^{2+}$  нинг, тербийда  $\text{Tb}^{4+}$  нинг мавжудлиги  $f^0$ -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 ( $\Theta^{3+}$ ) нинг радиуслари худди атом радиуслари каби церийдан лютетийга ўтганда кичиклашади:

Ион	R, нм	Ион	R, нм	Ион	R, нм	Ион	R, нм
Ce <sup>3+</sup>	0,1034	Pr <sup>3+</sup>	0,1013	Nd <sup>3+</sup>	0,0995	Pm <sup>3+</sup>	0,0979
Sm <sup>3+</sup>	0,0967	Eu <sup>3+</sup>	0,0950	Gd <sup>3+</sup>	0,0988	Tb <sup>3+</sup>	0,0928
Dy <sup>3+</sup>	0,0908	Ho <sup>3+</sup>	0,0894	Er <sup>3+</sup>	0,0881	Tu <sup>3+</sup>	0,0899
Yb <sup>3+</sup>	0,0858	Lu <sup>3+</sup>	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 камайди. Шунинг учун актиноидларнинг электрон конфигурациялари куйидагича ёзилади:

- Th (Z=90) KLMN  $5s^25p^65d^{10}6s^26p^6d^27s^2$   
 Pa (Z=91) KLMN  $5s^25p^65d^{10}5f^26s^26p^6d^17s^2$   
 U (Z=92) KLMN  $5s^25p^65d^{10}5f^36s^26p^6d^17s^2$   
 Np (Z=93) KLMN  $5s^25p^65d^{10}5f^46s^26p^6d^17s^2$   
 Pu (Z=94) KLMN  $5s^25p^65d^{10}5f^66s^26p^67s^2$   
 Am (Z=95) KLMN  $5s^25p^65d^{10}5f^76s^26p^67s^2$   
 Cm (Z=96) KLMN  $5s^25p^65d^{10}5f^76s^26p^67s^2$   
 Bk (Z=97) KLMN  $5s^25p^65d^{10}5f^86s^26p^6d^17s^2$   
 Cf (Z=98) KLMN  $5s^25p^65d^{10}5f^{10}6s^26p^67s^2$   
 Es (Z=99) KLMN  $5s^25p^65d^{10}5f^{12}6s^26p^67s^2$   
 Fm (Z=100) KLMN  $5s^25p^65d^{10}5f^{12}6s^26p^67s^2$   
 Md (Z=101) KLMN  $5s^25p^65d^{10}5f^{13}6s^26p^67s^2$   
 No (Z=102) KLMN  $5s^25p^65d^{14}5f^{14}6s^26p^67s^2$   
 Lr (Z=103) KLMN  $5s^25p^65d^{10}5f^{14}6s^26p^6d^17s^2$

Актиноидларнинг барқарор изотопи йўқ; актиноидларнинг ҳаммаси радиоактив элементлардир. Радиоактив изотоплар сони ҳар қайси актиноидда ҳар хил. Масалан, торийнинг атиги битта изотопи бор. У ҳам бўлса  $^{232}\text{Th}$  (унинг ярим емирилиш даври  $1.39 \cdot 10^{10}$  йил); уранда учта:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  ва  $^{234}\text{U}$ . Булардан энг барқарори  $^{238}\text{U}$  бўлиб, унинг ярим емирилиш даври  $4,5 \cdot 10^9$  йил. Нептунийда 11 та радиоактив изотоп бор; улардан энг барқарори  $^{237}\text{Np}$  бўлиб, унинг ярим емирилиш даври  $2,2 \cdot 10^6$  йил. Плутонийда ҳам 11 та радиоактив изотоп бўлиб, улардан энг барқарори  $^{239}\text{Pu}$  бўлиб, унинг ярим емирилиш даври  $2,4 \cdot 10^4$  йил. Актиноидлардан баъзиларининг айрим изотоплари ядро энергетикасида ишлатилади.

Актиноидларнинг 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** рўй 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.

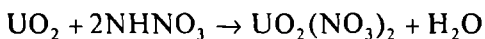
Актиноидлар ҳақидаги кимёвий ва спектроскопик маълумотларнинг кўрсатишича, VII давр элементларида  $7s$ -,  $6d$ - ва  $5f$ -ҳолатлар энергетик жиҳатдан бир-бирига жуда яқин; яна шу ҳодиса маълум бўлдики,  $5f$ -электронларнинг ядрога боғланиш энергияси тартиб рақам ортиши билан аста-секин ортади, лекин  $6d$ -электронларнинг ядрога боғланиш энергияси аксинча, тартиб рақами ортиши билан аста-секин камайиб боради ва 91- элементдан бошлаб ўзгармай қолади.

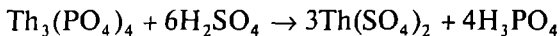
Шунинг учун актиноидларни еттита-еттита элементдан иборат икки туркумга бўлиш мумкин: бири Th—Sm ва иккинчиси Bk—Lr туркумлардир. Биринчи еттита элементда  $6d$ - ва  $5f$ -ҳолатлар энергетик жиҳатдан бир-бирига жуда яқин бўлганлиги учун бу элементлар ҳам  $f$ -, ҳам  $d$ -элементларнинг хоссаларини намоён қилади ва улар ўзгарувчан валентликларга эга.

Bk—Lr оиласида  $5f$ -электронларнинг  $6d$ -ҳолатга ўтиши қийинлашади; улар фақат  $f$ -элемент хоссаларини намоён қилиб, кимёвий хоссалари билан актиноидларга ўхшайди.

Ураннинг энг муҳим рудалари — уранит  $UO_2$ , уран чирки  $U_3O_8$ , карнотит  $K_2(UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot nH_2O$ , туямуюнит  $Ca(UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot nH_2O$ , торит  $ThSiO_4$  ва торианит  $(Th,U)O_2$ , монацит  $(Ca, La, Th)PO_4$  лар таркибида учрайди.

**Олиниши.** Таркибида уран оксиди ва торий фосфати бўлган руда концентратлари нитрат ва сульфат кислота-ларда 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 ( $\text{UF}_4$ ,  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{ThCl}_4$ ) га ва оксидлар ( $\text{UO}_2$  ва  $\text{ThO}_2$ ) га айлантирилади. Махсус пўлат идишларда  $\text{UF}_3$  ни кальций ёки магний ёрдамида қайтариб металл ҳолдаги уран олинади. Уни вакуумда суюқлантириб тоза уран олинади.  $\text{ThO}_2$  ёки  $\text{ThF}_4$  ни (ёхуд  $\text{ThCl}_4$  ни) вакуумда кальций ёки магний билан аргон муҳитида қайтариб торий олинади. Бу мақсад учун  $\text{ThCl}_4$  (ёки  $\text{ThF}_4$ ) ни  $\text{NaCl}$  (ёки  $\text{KCl}$ ) билан суюқлантириб электролиз қилишда ҳам фойдаланиш мумкин. Ҳосил қилинган ғовак ҳолдаги металл вакуумда қиздирилиб яхлит материалга айлантирилади.

**Хоссалари.** Актиноидлар ( $\text{Th}$ ,  $\text{Np}$ ,  $\text{Pu}$ ) 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.

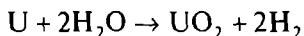
Элемент	Суюқланиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С	Зичлиги, г см <sup>-3</sup>
Торий	1750	—	11,72
Уран	1132	3820	19,05
Плутоний	639,5	3235	19,80

Торий худди церийга ўхшаш; унинг оксидланиш даражалари +2, +3, +4 га тенг. Характеристик валентлиги +4. Ураннинг ўз бирикмаларидаги энг барқарор оксидланиш даражалари +4 ва +6 га тенг. Плутоний +4 дан +7 гача бўлган оксидланиш даражаларига эга.

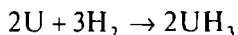
Актиноидларнинг оксидловчилик хоссалари лантаноидларникидан устун туради. Улар галогенлар, водород, олтингурут, азот, фосфор, углеродлар билан шиддатли реакцияга киришиб галид, сульфид, гидрид, нитрид фосфид ва карбидларга айланади. Ҳавода одатдаги шароитда аста-секин оксидланиб, металл сирти ҳимоя парда билан қопланади; қиздирилганда бу реакциялар жуда тез кетади. Бу реакцияларнинг стандарт энтальпиялари жуда

катта манфий қийматларга эга. Масалан,  $\text{UO}_2$  учун  $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -1083,6 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$  га тенг.

Торийдан плутонийга ўтилганида актиноидларнинг стандарт электрод потенциаллари  $-1,6 \text{ В}$  дан  $-1,4$  га қадар ўзгаради. Шунга кўра актиноидлар сув билан (айниқса  $150^{\circ}\text{C}$  да ва бундан юқорироқ температураларда) шиддатли реакцияга киришади. Масалан:

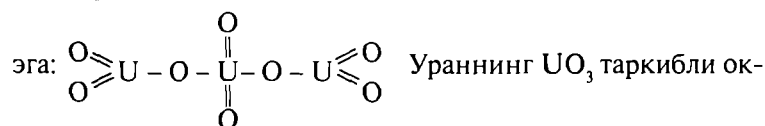


Бунда ажралиб чиққан водород уран билан бирикиб ураннинг гидридини ҳосил қилиши мумкин:



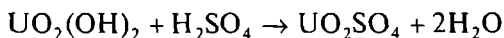
Актиниодлар суюлтирилган  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  каби кислоталарнинг эритмаларида эриб  $\text{M}^{4+}$  иони тузларини ҳосил қилади. Концентрланган нитрат кислота торийни пассивлаштиради.

**Бирикмалари.** Торий, уран ва плутоний юқори дисперс ҳолатда водородни ютиб ностехиоетрик бирикмалар ҳосил қилади. Бу металллар кислород атмосферасида қиздирилса оксидларга айланади.  $\text{ThO}_2$ —рангсиз,  $\text{UO}_2$ —қорамтир-жигарранг,  $\text{PuO}_2$ —сарғиш-жигарранг тусга эга. Бу оксидлар юқори температурада суюқланади, масалан,  $\text{ThO}_2$  нинг суюқланиш температураси  $3220^{\circ}\text{C}$  га тенг. Уран қаттиқ қиздирилганда  $\text{U}_3\text{O}_8$  таркибли оксид ҳосил қилади (унда иккита уран атоми  $+5$ , биттаси  $+6$  оксидланиш даражасига

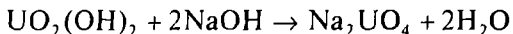


сиди амфотер хоссага эга. Сув билан бирикиб  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  уранил гидроксидга ўтади.

Торийнинг гидроксиди  $\text{Th}(\text{OH})_4$  кучли асос хоссаларини намоён қилади (унда амфотерлик хоссалар кузатилмайди).  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  амфотер хоссаларга эга. Кислоталар билан реакцияга киришганида уранил-ион тузлари ҳосил бўлади; масалан:



Ишқорлар билан қиздирилганида  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  тузларини ҳосил қилади, масалан:



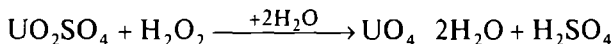
В. И. Спицин ва унинг ҳамкорлари актиноидлар кимёси соҳасида илмий текширувлар олиб бориш натижасида муҳим ҳулосалар чиқариш имкониятига эга бўлдилар. Улар нептуний, плутоний ва америцийларнинг етти валентлик бўла олишини исбот қилдилар; актиноидлар атомларининг 2 валентлик ҳолати калифорний (Cf) элементидан бошлаб тартиб рақами ортган сари барқарорлашар экан; калифорнийнинг  $\text{CfO}_2^{2+}$  таркибли иони худди уранил-ион  $\text{UO}_2^{2+}$  га ўхшайди; лекин  $\text{CfO}_2^{2+}$  ниҳоятда кучли оксидловчи бўлиб, бу жиҳатдан озонга яқин туради.

Уран ортиқ миқдордаги  $\text{F}_2$  билан реакцияга киришганида урангексафторид  $\text{UF}_6$  ҳосил бўлади. Торий эса  $\text{ThF}_4$  га айланади.  $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{ThBr}_4$ ,  $\text{ThJ}_4$  лар торий олишда дастлабки моддалар сифатида ишлатилади. Жуда тоза торий ва уран олиш учун  $\text{ThJ}_4$  ва  $\text{UJ}_4$  ларни вакуумда ( $900^\circ\text{C}$  дан юқорида) қиздириб парчланади.  $\text{UF}_6$  сувда эриганида гидролизга учрайди, натижада  $\text{UO}_2\text{F}_2$  ва  $\text{HF}$  ҳосил бўлади. Уран хлор билан реакцияга киришганида  $\text{UCl}_4$  ҳосил бўлади. Хлор мўл бўлса  $\text{UCl}_5$  келиб чиқади-да, у  $\text{UCl}_6$  ва  $\text{UCl}_4$  га парчланади (диспропорция):



Уран гексафторид  $\text{UF}_6$  тез буғланидиган (қайнаш температураси  $56,5^\circ\text{C}$ ) кристалл модда, у газ ҳолатида паст температурада ўзгармай тураверади.  $^{235}\text{U}$  ни  $^{238}\text{U}$  дан диффузион усул билан ажратишда  $\text{UF}_6$  дан фойдаланилади.

Уранил нитрат  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ураниннг лабораторияларда кўп ишлатиланидиган муҳим бирикмаси. Унда ураниннг 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.  $\text{ThO}_2$  юқори температурада ўтга чидамли моддалар

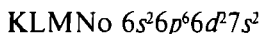
тайёрлашда ишлатилади. Уран тузлари шиша пишириш ишида (шишага сарғиш ранг бериш учун) ва юқори температурада қўлланиладиган сирлар тайёрлашда ишлатилади.

## ХII.2. IVБ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ — ТИТАН, ЦИРКОНИЙ ВА ГАФНИЙ

Бу элементларнинг электрон конфигурациясида ( $n-1$ )  $d^ns^2$  электронлар бор:



Титан, цирконий, гафний группасига 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 ўннга 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-никдан кескин фарқ қилади. Титан кайносимметрик элемент бўлганлиги учун унинг  $3d$ -электронлари ўзларининг ядролари билан мустақкам боғланади. Шу сабабдан титаннинг учинчи ва тўртинчи ионланиш потенциаллари ( $J_3 = 27,5$  эВ,  $J_4 = 43,2$  эВ) цирконий ва гафнийнинг [ $I_3$  ва  $I_4$ ] ларига қараганда бир мунча 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	$[\text{Ar}]3d^24s^2$	$[\text{Kr}]4d^25s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^24s^2$
Зичлиги, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	4,5	6,5	13,2
Атом радиуси, нм	0,146	0,160	0,159
$\text{Э}^{4+}$ иони радиуси, нм	0,068	0,082	0,082
Ионланиш потенциаллари, В			
$I_1(\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + 1\bar{\text{e}})$	6,82	6,84	7,5
$I_2(\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + 1\bar{\text{e}})$	13,58	13,13	14,9
$I_3(\text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + 1\bar{\text{e}})$	27,5	23,0	21,0
$I_4(\text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{4+} + 1\bar{\text{e}})$	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
$E(\text{Э}^{4+}_{\text{эритма}}/\text{Э})$ , В	-1,17	-1,529	-1,70
$E(\text{Э}^{2+}_{\text{эритма}}/\text{Э})$ , 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  $^{95}\text{Zr}$  (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 Ti 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.

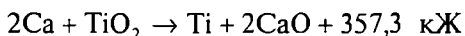
Таркибида титан бўлган энг муҳим минераллар титан (IV) оксид  $TiO_2$  (**рутил, анатаз, брукит**), **темир титанатлар, кальций титанатлардир. Ильменит**  $FeTiO_3$  кўпинча **магнетит**  $Fe_3O_4$  билан аралаш ҳолда учрайди.  $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$  формула билан ифодаланадиган бу минерал **титан 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 карбири ҳосил бўлиб қолади. Ҳозирги вақтда титан метали титан(IV) хлоридни  $900^\circ C$  да кальций, магний ёки натрий металлари билан қайтариб олинади (Кроль усули):



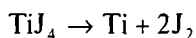
Титан юқори температурада жуда актив элемент бўлганлиги, унинг азот, углерод ва водород билан бирикмалар ҳосил қилиши сабабли бу реакция гелий ёки аргон атмосферасида ва герметик пўлат аппаратларда амалга оширилади. Шунингдек, титан(IV) оксидни кальций таъсирида қайтариш йўли билан ҳам титан олиш мумкин:



Бу реакциялар натижасида ғовак ва тоза бўлмаган титан ҳосил бўлади. Уни махсус усуллар билан тозалаб, вакуумда ёки инерт газ атмосферасида қайта суюқлантириб

яхлит титан метали олинади. Цирконий ва гафний ҳам худди ана шу усулларда олинади.

Ниҳоятда тоза титан ва цирконий олиш учун  $TiJ_4$  ва  $ZrJ_4$  вольфрам сим ёрамида қаттиқ қиздириб парчаланеди:



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 суюқланадиган 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  $\alpha$ - ва  $\beta$ -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.

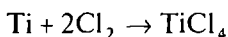
Бу уч металл қаттиқ бўлиши билан бирга яхши механик фазилатларга ҳам эга.  $Ti$  ва  $Zr$  хоссалари бу металлларнинг тозалигига, кристалл панжарасининг тузилиши ва бошқа сабабларга боғлиқ.

**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 олтингугурт 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, ин-терметалл бирикмалар ҳосил қилади;

в) Д. И. Менделеев даврий системасида ўзига яқин ўринларни 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:



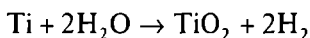
Бу реакцияларда шуъла ҳосил бўлади, улар тоза кислородда 400—500 °С даёқ ёниб кетади. Айниқса, суёқ ҳолатдаги титан ва цирконий ҳаво кислороди билан шиддатли реакцияга киришади.

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.

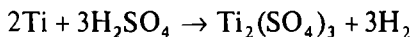
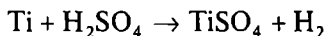
Титан, цирконий ва гафний металлари ўзига водородни сингдириш қобилиятига эга. Бу металлларнинг 1 моль миқдори 2 моль водородни сингдира олади. Температура ортганда металлларнинг бу қобилияти камаяди. Қайноқ сув кукун ҳолатдаги бу металллар билан реакцияга киришганда металл гидроксиди ҳамда водород ҳосил бўлади:



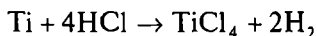
Металл кукунни ўрнига яхлит металл олинганда металл сиртида ҳимояловчи оксид парда ҳосил бўлиши сабабли, бу реакция тезда тўхтаб қолади. Титан, цирконий, ва гафний 600—800 °С да сув буғини парчалайдилар:



50% ли сульфат кислота билан титан орасида (қиздирилмаган шароитда) қуйидаги реакциялар бир вақтда содир бўлади:

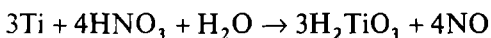


Водород хлорид 300°С дан юқори температураларда Ti, Zr ва Hf билан реакцияга киришади:

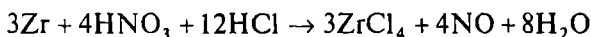


Концентрланган хлорид кислота ўзида фақат Ti ни эритади, лекин Zr ва Hf га таъсир этмайди.

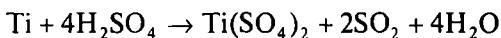
Нитрат кислотанинг титан, цирконий ва гафнийга таъсир этиши бу металлларнинг сирт ҳолатига боғлиқ. Агар металл сирти силлиқ бўлса, унга нитрат кислота, ҳатто қиздирилганда ҳам таъсир этмайди (чунки қиздирганда металл сиртида ҳимоя парда ҳосил бўлиб қолади). Агар титаннинг сирти ғадир-будир ёки унинг 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:



Концентрланган сульфат кислота титан билан қиздирилганда таъсирлашади, бу вақтда титан сульфат кислотани SO<sub>2</sub> 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 концентрланган Ti(IV) эритмаларига H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ва аммиак таъсир эттириб сарғиш жигаранг **пероксотитанат** кислота H<sub>4</sub>TiO<sub>8</sub> ни чўктириш мумкин. 4-группа элементлари диоксидларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари қийматларига мувофиқ бу қобилят қуйидаги тартибда ўзгаради (XII.5-жадвал):

## Диоксидларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги

Диоксид	Po <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>
Ҳосил бўлиш иссиқлиги, кЖ·моль <sup>-1</sup>	276	582	580	393	911	946	1100	1118

**Сульфидлари.** Тўрт валентли титан, цирконий ва гафний тузлари эритмасига водород сульфид таъсир эттирилганда TiS<sub>2</sub>, ZrS<sub>2</sub>, HfS<sub>2</sub> таркибли сульфидлар ҳосил бўлади. Улар юқори температураларда суюқланадиган қаттиқ жисملардир.

**Галогенидлари.** Титан, цирконий ва гафний ўз галогенидларида +2, +3 ва +4 валентликни намоён қиладилар; энг барқарор галогенидларда бу уч элемент тўрт валентли ҳолатда бўлади. Бу бирикмаларни MeX<sub>2</sub>, MeX<sub>3</sub>, MeX<sub>4</sub> кўринишда ёзамиз (бу ерда X — галоген). MeX<sub>2</sub> лар типик ион бирикмалар бўлиб, тузлар жумласига киради. TiX<sub>2</sub>—ZrX<sub>2</sub>—HfX<sub>2</sub> қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин MeX<sub>2</sub> бирикмаларнинг қайтарувчи қобилятлари кучайиб боради.

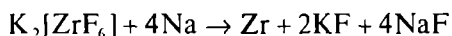
Умуман, MeX<sub>2</sub> таркиби бирикмалар беқарор моддалар ҳисобланади. MeX<sub>3</sub> бирикмалар туз хоссаларига эга, улар сувда қисман гидролизланади. MeX<sub>4</sub> бирикмалар (яъни тетрагалогенидлар) осон суюқланадиган кристалл моддалардир (TiCl<sub>4</sub> хона температурасида суюқ ҳолатда бўлади).

Кўпчилик тетрагалогенидлар рангсиз моддалардир. Фақат TiBr<sub>4</sub>, TiI<sub>4</sub>, ZrI<sub>4</sub> рангли кристаллар ҳосил қилади.

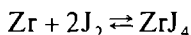
1791 йилда инглиз олими Уильям Грегор **ильменит** минералида номаълум элемент борлигини аниқлади. Тўрт йил ўтганидан кейин 1795 йилда Олмон олими Мартин Клапрот **рутил** номли минерал таркибида янги элемент борлигини кашф этди ва уни Олмония афсонаси атамаларидан фойдаланиб титан деб атади. 1797 йилда Грегор ва Клапрот кашф этган элементлар ягона элемент эканлиги аниқланди. У элементга Клапрот таклиф этган титан номи қўйилди. Грегор ва Клапрот минераллардан аввал оқ тусли кристалл кукун — титан диоксид TiO<sub>2</sub> 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. Берцеллиус 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 толган ва унинг номини «циркон тупроқ» деб атаган. Бу сўз форс тилидан олинган бўлиб, «зар-кум», 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. Берцеллиус калий гексафторцирконатни натрий метали билан қайтариб цирконий элементини ҳосил қилишга муваффақ бўлди:



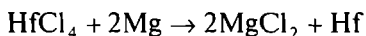
Бу реакция натижасида ҳосил қилинган цирконийда баъзи қўшимчалар борлиги туфайли у мўрт бўлган эди. 100 йилдан кейин цирконий металини саноатда ҳосил қилиш мумкин бўлади. Бу усул Голландия олимлари Аркел ва де-Бур томонидан таклиф қилинди. Бу усулда цирконий тетраиодид  $ZrI_4$  вакуумда чўғ ҳолатдаги вольфрам симида термик парчаланди:



«Хом» (ҳали тозаланмаган) цирконий метали вакуумда 300—350 °C да йод билан бирикиб  $ZrI_4$  ни ҳосил қилади. Бу модда буғ ҳолатида бўлади; 1400 °C га қадар иситил-

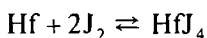
ган вольфрам симга тегиб қолганида цирконий ва йодга парчланади. Цирконий вольфрам симга ёпишиб қолиб, йод яна «хом» цирконий билан бирикади. Бу жараён охиригача олиб борилганда олинган цирконий юқори механик хоссаларга эга бўлади.

**Металл ҳолдаги гафний** Кролль усули асосида олинади. Бу усул  $\text{HfCl}_4$  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 кўришга тўғри келади.

Тоза гафний олиш учун йодид усулидан фойдаланилади:



**Цирконий гафнийдан ажратиш.** Цирконий ва гафнийнинг хоссалари бир-бирига жуда яқин. Шу сабабдан бу элементларни бир-биридан ажратиш анча мураккаб иш ҳисобланади. Тоза цирконий (гафнийсиз) олиш, гафний учун техникавий 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 алмашилиш 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.

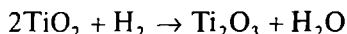
Мисол тариқасида экстракция усули билан цирконий-ни гафнийдан ажратиш усулини кўриб чиқамиз. Агар нитрат кислотали муҳитда гафний билан цирконий бирикмаларининг аралашмаси берилган бўлса, бу аралашмага трибутилфосфат (ТБФ)  $(C_4H_9O)_3PO_4$  нинг керосиндаги эритмаси солинса, икки фазали система (органик 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 таклиф этилган.

### ХII.2.2. Титан группачаси элементларининг тавсифий бирикмалари

Булар жумласига  $ЭO_2$  турдаги диоксидлар киради. Улар айна элементларнинг ёнишидан ҳосил бўлади.  $TiO$  эса  $TiO_2$  нинг  $Ti$  билан қайтарилишидан ҳосил бўлади:

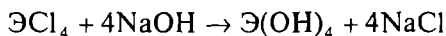


$Ti_2O_3$  эса  $TiO_2$  ни водород билан қайтариш натижасида ҳосил бўлади:



$Ti_2O_3$  ўзининг хоссалари билан  $Al_2O_3$  ни эслатади (бунда диагональ ўхшашлик намоён бўлади).

Бу элементларнинг юқори оксидланиш даражага мувофиқ келадиган гироксидлари  $Э(OH)_4$  ни  $ЭCl_4$  га  $NaOH$  эритмасидан қўшиб ҳосил қилиш мумкин:



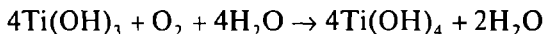
$Э(OH)_4$  лар  $[Ti(OH)_4, Zr(OH)_4, Hf(OH)_4]$ лар амфотер моддалар бўлиб,  $Ti(OH)_4$  дан  $Zr(OH)_4$  ва  $Hf(OH)_4$  га ўтган сари асослик хоссалари бир оз кучаяди.

$Э(OH)_4$  ларнинг кислоталик хоссалари ниҳоятда кучсиз ифодаланганлиги сабабли, улар концентрланган ишқор эритмалари билан реакцияга киришмайди. Уларни ишқорлар билан қиздириб суюқлантирилса, титанат, цирконат ва гафнат номли тузлар ҳосил бўлади. Уларнинг икки хили маълум, масалан:  $Na_4ZrO_4$  — натрий ортоцирконат

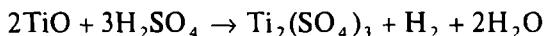


ва  $\text{Na}_4\text{ZrO}_3$  — натрий метацирконат;  $\text{BaTiO}_3$  — барий метатитанат.  $\text{Э}(\text{OH})_4$  лар кучли кислота эритмалари билан реакцияга киришиб  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  ва ҳоказо тузлар ҳосил қила олади.

Оксидланиш даражаси +3 бўлган титан беқарор бўлиб, кучли қайтарувчидир, масалан, ҳавода қуйидаги реакция содир бўлади:

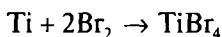


Оксидланиш даражаси +2 бўлган титан янада беқарор ва ниҳоятда кучли қайтарувчи:

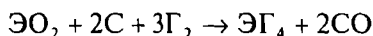


Титан оксидлари қаторида металл боғланиш билан ион-ковалент боғланиш орасида рақобат намоён бўлади.  $\text{TiO}$  да эркин электронлар мавжудлиги сабабли у кислотали муҳитда металл вазифасини бажаради.

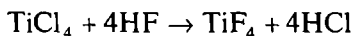
Титан группачаси элементларининг энг муҳим галогенли бирикмалари  $\text{ЭГ}_4$  таркибга эга. Улар металл билан галогеннинг бевосита бирикишидан ҳосил бўлади:



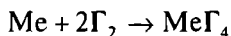
Бу элементларнинг диоксидлари кўмир иштирокида галогенлар билан қуйидагича реакцияга киришади:



Фторидларини алмашилиш реакция орқали ҳам олиш мумкин:



Қиздирилганда металл билан галоген бевосита бириқади:



Бу элементларнинг активлиги титандан цирконийга ўтганда кучаяди, лекин цирконийдан гафнийга ўтилганида сусаяди; фторли ҳосиладан йодли бирикмаларига ўтилганда ҳам сусаяди.

Барча  $\text{ЭГ}_4$  лар ( $\text{TiBr}_4$  дан бошқалари) рангсиз қаттиқ жисмлардир ( $\text{TiCl}_4$  эса суюқлик). Шундай бўлишига қарамай, уларни тузлар деб тасаввур қилиш тўғри эмас (улар  $\text{SiГ}_4$ ,  $\text{GeГ}_4$ ,  $\text{SnГ}_4$  ларга ўхшайди).

$Ti\Gamma_4 - Zr\Gamma_4 - Hf\Gamma_4$  қаторида бу моддаларнинг суюқланиш 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, мишьяк 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 суякларни 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 таркибига, мураккаб шароитларда ишлатиладиган конструкцион материалларда асосий таркибий қисм сифатида

қўлланилади. Пўлатларни легирлаш учун ферротитан ва ферроцирконий (яъни, таркибида 20—40% титан ёки цирконий бўлган) қотишмалар ишлатилади. Агар пўлатга 0,1% титан қўшилган бўлса, унинг қаттиқлиги ва эластиклиги ортади.

Цирконийда иссиқ нейтронларни қамраб олиш кесими катта қийматга эга, бу хусусият туфайли цирконий ядро реакторлар учун энг 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 саноатида қўлланилади.  $\text{BaTiO}_3$  ва  $\text{PbTiO}_3$  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.

### **ХИ.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  $\text{E}_2\text{O}_5$  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.

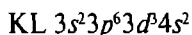
V—Nb—Ta қаторида тартиб рақами ортган сари паст валентлик ҳолатга мувофиқ келадиган бирикмаларнинг бар-

қарорлиги камайди; 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  $^{50}\text{V}$  табиий ванадийнинг 0,24% ни ва  $^{51}\text{V}$  табиий ванадийнинг 99,76% ни ташкил қилади. Унинг электрон конфигурацияси:



Ванадий 1830 йилда скандинавиялик олим Зефштрём 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**  $\text{VS}_4$ ; 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  $\text{V}_2\text{O}_5$  ёки  $\text{FeVO}_4$  ҳолатида анчагина миқдорда ванадий олинади.

Бу группача элементларининг баъзи хоссалари ХII.6-жадвалда келтирилган.

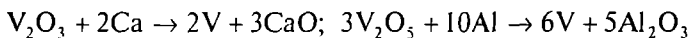
## Ванадий группачаси элементларининг баъзи хоссалари

Хоссалари	V	Nb	Ta
Ер қобигидаги миқдори, % да	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Валент электронлар конфигурацияси	$[\text{Ar}]3d^34s^2$	$[\text{Kr}]4d^35s^2$	$[\text{Xe}]4f^45d^06s^2$
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 <sup>-3</sup>	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 йўли билан феррованадийни хлорлаш орқали олинади. Қайтарувчи сифатида кальций, магний, алюминий металлари ишлатилди.

Темир оксид билан ванадий(V) оксид аралашмасини қайтариш орқали **феррованадий** олинади; унинг таркибида 30—40% ванадий бўлади (қолгани темир ва углероддан иборат). Феррованадий техникада махсус пўлатлар олиш учун ишлатилади. Тоza 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.

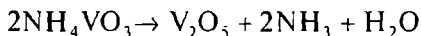
Ванадий(II) оксид  $VO$  қора рангли, асос табиатига эга бўлган қаттиқ модда. Ванадий(II) оксидни олиш учун  $V_2O_5$  1700 °C да водород билан қайтарилади.  $VO$  кислоталарда эриганда 2 валентли ванадий тузлари ҳосил бўлади. Унинг гидроксиди  $V(OH)_2$  қўнғир ва 2 валентли тузи, масалан,  $VSO_4 \cdot 7H_2O$  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.

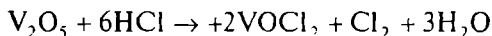
Ванадий(III) оксид  $V_2O_3$  қора рангли қаттиқ модда. кучсиз асос табиатига эга. Уни ҳам  $V_2O_3$  ни водород ёки кўмир таъсирида қайтариш орқали олинади. Унинг гидроксиди  $V(OH)_3$  яшил рангли ипир-ипир чўкма ҳолида бўлади. Уч валентли ванадий сульфат  $V_2(SO_4)_3$  сариқ рангли кукун; у сувда эримайди; 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  $V_2O_5$   $660^\circ C$  да суюқланадиган 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  $300^\circ C$  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 эримайдиган 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 ( $\text{Me}_3\text{VO}_4$ ) рН 11,8—12,2 да, пированадатлар ( $\text{Me}_4\text{V}_2\text{O}_7$ ) рН 10—11,8 да ва метаванадатлар ( $\text{MeVO}_3$ ) 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.

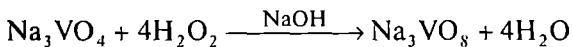
Ванадатларга кучли ишқорий муҳитда  $\text{H}_2\text{O}_2$  таъсир этганда пероксобирималар ҳосил бўлади:

ХII.7-жадвал

**VB группача элементларининг галогенидлари**

Фторидлари	Хлоридлари	Бромидлари	Йодидлари
$\text{VF}_3$ оқ тусли, 19 °C да суюқланади 47,9 °C да қайнайди $\text{VF}_4$ жигар ранг сарғиш ёки яшил, 325 °C да парчаланadi. $\text{VF}_5$ яшил тусли, 800 °C да суюқланади	$\text{VCl}_4$ қорамтир-қизғиш рангли суюқлик, 154 °C да қайнайди $\text{VCl}_3$ бинафша тусли парчаланувчан $\text{VCl}_2$ яшил тусли	$\text{VB}_3$ қора-яшил тусли, парчаланувчан	$\text{VJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ жигарранг $\text{VJ}_3$ бинафша рангли
$\text{NbF}_5$ рангсиз, 78,9 °C да суюқланади, 233,3 °C да қайнайди	$\text{NbCl}_5$ сариқ, 194 °C да суюқланади, 241 °C да қайнайди $\text{NbCl}_3$ қора тусли $\text{NbCl}_2$ қора тусли	$\text{NbBr}_3$ қизил рангли 150 °C да суюқланади 270 °C да қайнайди $\text{NbBr}_2$ мавжуд	$\text{NbJ}_3$ сариқ рангли $\text{NbJ}_4$ 327 °C да суюқланади $\text{NbJ}_3$ қора рангли
$\text{TaF}_5$ рангсиз 96,8 °C да суюқланади, 229 °C да қайнайди $\text{TaF}_3$ оқиш-яшил тусли	$\text{TaCl}_5$ сариқ рангли 211 °C да суюқланади, 242 °C да қайнайди $\text{TaCl}_3$ яшил рангли $\text{TaCl}_2$ яшил рангли	$\text{TaBr}_3$ сариқ рангли 240 °C да суюқланади, 320 °C да қайнайди	$\text{TaJ}_3$ қора рангли, 496 °C да суюқланади, 543 °C да қайнайди. $\text{TaJ}_4$ (ноаник)





Кучсиз ишқорий муҳитда эса  $\text{Me}_3\text{VO}_6$  таркибли пероксванадатлар ҳосил бўлади.  $\text{VO}_2$  га ишқор таъсир эттирилганда ванадатлар (масалан,  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ҳосил бўлади.  $\text{VO}_2$  нинг кислоталар билан ҳосил қилган тузлари **ванадиллар** деб аталади, масалан,  $\text{VOSO}_4$  — ванадил сульфат,  $\text{VOCl}_2$  — ванадил хлорид ва ҳоказо (XII.7-жадвал).

Ванадийнинг азотли бирикмаси ванадий нитрид  $\text{VN}$  иссиққа ва кимёвий моддалар таъсирига чидамли, у  $2360^\circ\text{C}$  да суюқланадиган қаттиқ жисм. Ванадийнинг карбидлари ( $\text{V}_3\text{C}$ ,  $\text{V}_4\text{C}_3$ ,  $\text{V}_2\text{C}$ ,  $\text{VC}$ ) электр токини ўтказиш ва металлларда эриш хоссасига эга. Уларнинг пўлатларда эрувчанлиги қотишма совутилганда камаяди, натижада яхши сифатли пўлат ҳосил бўлади.

Ванадийнинг силицид ва боридлари  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{VB}$ ,  $\text{VB}_2$  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  $\text{Nb}$ ,  $Z = 41$ . Нисбий атом массаси 92,906.

Ниобийнинг фақат битта табиий изотопи  $^{93}\text{Nb}$  маълум. Ниобийнинг электрон конфигурацияси  $\text{KLM}4s^24p^64d^45s^1$  Ниобий Ер қобиғининг  $1 \cdot 10^{-3}\%$  ни ташкил қилади.

Тантал, белгиси  $\text{Ta}$ ,  $Z = 73$ . Нисбий атом массаси 108,948.

Тантал иккита табиий изотопга эга:  $^{180}\text{Ta}$  (табиатдаги танталнинг 0.0123% ни ташкил қилади) ва  $^{181}\text{Ta}$  (табиий танталнинг 99,9877% ини ташкил этади). Танталнинг электрон конфигурацияси  $\text{KLMN}5s^25p^65d^46s^2$

1802 йилда швед олими Экеберг Скандинавия ва Финляндияда учрайдиган минераллар таркибида янги бир элемент топиб, уни юнон афсонасининг қаҳрамони Тантал номи билан атади, чунки бу элемент оксиди кислоталар таъсирига ниҳоятда чидамли эканлиги маълум бўлган эди.

Тантал ўз хоссалари билан 1801 йилда топилган колумбийга жуда ҳам ўхшаш бўлиб чиқди. Кўп олимлар (шулар жумласидан Берцелиус ҳам) тантал билан колумбийни бир элементнинг турли кўринишлари деб 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** ( $\text{Fe, Mn}$ )  $(\text{NbO}_3)_2$  ва **танталит** ( $\text{Fe, Mn}$ )  $(\text{TaO}_3)_2$  минераллари ҳолида учрайди.

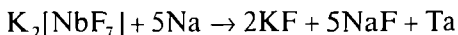
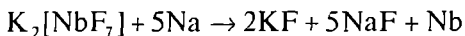
**Олиниши.** Тантал ва ниобий оксидларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари ниҳоятда катта қийматга эга.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  нинг ҳосил бўлиш иссиқлиги  $\Delta H^\circ = -1776 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ники эса  $\Delta H^\circ = -1908 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$  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**

$\text{VOF}_2$ сариқ рангли 300 °C да суюқланади 480 °C да қайнайди	$\text{VOCl}$ , сариқ рангли суюқлик -77 °Cда суюқланади 126,7 °Cда қайнайди	$\text{VOBr}_2$ — қизил рангли суюқлик. 180 °Cда парчаланаяди, 130 °C да қайнайди (13,33 кПа босимда)
	$\text{VOCl}_2$ яшил рангли модда	$\text{VOBr}_2$ жигар ранг тусли модда
	$\text{VOCl}$ сариқ жигар рангли модда	$\text{VOBr}$ бинафша рангли модда
	$\text{NbOCl}$ , рангсиз қаттиқ жисм 400 °C да буғланади.	$\text{NbOBr}_2$ сариқ рангли модда, осон буғланади.

Шунинг учун тантал ва ниобий металланинг комплекс фторидларини натрий метали билан қайтариб олинади:



Ундан ташқари, ниобий ва тантал суюқлантирилган  $K_2[NbF_7] + Nb_2O_5$  ва  $K_2[TaF_7] + Ta_2O_5$  аралашмаларни электролиз қилиш йўли билан ҳам олинади.  $[TaF_7]^{2-}$  анионнинг тузилиши XII.1-расмда келтирилган.

Ниҳоятда тоза ниобий ва тантал олиш учун бу элементларнинг йодидлари термик парчаланadi. Тозалаш учун вакуумда зоналар бўйлаб суюқлантириш усулидан ҳам фойдаланилади.

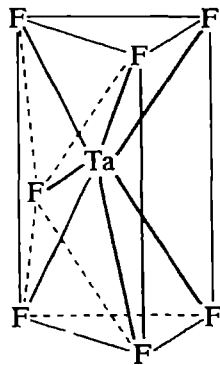
Пўлатлар таркибига қўшилган **феррониобий** ва **ферротантални** олиш учун ниобий ва тантал рудаларининг концентрати электр печда суюқлантирилиб алюминотермик усулда қайтарилadi.

**Ниобий ва танталнинг хоссалари.** Ниобий ва тантал худди ванадий каби оқ металлardир.

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 металлнинг 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 пишиқ оксид парда билан қопланганлиги сабабли улар кимёвий моддалар таъсирига нисбатан чидамлидир. Улар совуқда фақат фтор билан реакцияга киришади. Бу икки



XII.1-расм.  $[TaF_7]^{2-}$  анионнинг тузилиши.

металлнинг энг муҳим хусусияти шундаки, бу металлларга кислоталар (концентранган 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 қўшиб қиздирилса, **ниобат** ва **танталатлар** ҳосил бўлади. Бу икки оксид сувда эримайди ва юқори температурада суюқланади. Бу икки оксидга мувофиқ келадиган ниобат ва танталат кислоталарнинг таркиблари  $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$  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,  $NbOCl_3$ ) ҳосил бўлади.

Ниобий(V) фторид ва тантал(V) фторид, комплекс фторид  $Na[NbF_8]$ ,  $K_2[NbF_7]$ ,  $K_2[NbOF_5] \cdot H_2O$ ;  $Na[TaF_8]$ ,  $K_2[TaF_7]$ ,  $Na[TaF_8]$ , 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 танталатлар 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  $NbS_4$ ,  $TaS_2$ ,  $Nb_4S_3$  таркибли сульфидлар ҳосил қилади.

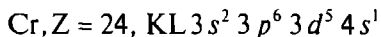
**Ниобий ва танталнинг углерод ва азотли бирикмалари** қаторига  $NbN$  (суюқланиш температураси  $2050^\circ C$ ),  $NbC$  (суюқланиш температураси  $3500^\circ C$ )  $Ta_2N$  (суюқланиш температураси  $3100^\circ C$ ),  $TaC$  (суюқланиш температураси  $3875^\circ C$ ) ва бошқалар киради.

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 Уролда 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 кўшимча 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 группачаси элементларининг баъзи хоссалари

Хоссалари	Cr	Mo	W
Электрон конфигурация	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Бу металлларнинг уччаласи ҳам ҳажмий марказлашган панжарада кристалланади.			
Ер пўстлоғидаги микдори. %	2·10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-4</sup>
Атом радиуси, нм	0,127	0,139	0,140
Э <sup>6+</sup> иони радиуси, нм	0,035	0,065	0,069
Ионланиш потенциали, эВ			
I <sub>1</sub>	6,8	7,1	8,0
I <sub>2</sub>	16,5	16,1	14,1
I <sub>3</sub>	31,0	27,1	24,1
I <sub>4</sub>	49,6	46,4	35,5
I <sub>5</sub>	73,0	61,2	47,7
I <sub>6</sub>	90,6	68,0	61,0
ΣI <sub>i</sub>	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 <sup>-3</sup>	7,19	10,22	19,35
E <sup>o</sup> (Э <sub>эритма</sub> <sup>3+</sup> / 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: <sup>50</sup>Cr (4,31%); <sup>52</sup>Cr (83,76%); <sup>53</sup>Cr (9,55%); <sup>54</sup>Cr (2,38%). Хромнинг радиоактив изотопларидан фақат <sup>51</sup>Cr (ярим емирилиш даври 27,8 кун) амалий аҳамиятга эга.

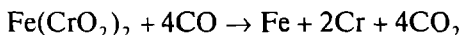
Молибденнинг олтита табиий изотопи маълум: <sup>92</sup>Mo (15,86%), <sup>94</sup>Mo (9,12%), <sup>95</sup>Mo (15,70%); <sup>96</sup>Mo (16,50%); <sup>97</sup>Mo (9,45%); <sup>98</sup>Mo (23,75%); <sup>100</sup>Mo (9,62%). Молибденнинг сунъий радиоактив изотопларидан <sup>93</sup>Mo ва <sup>99</sup>Mo қўлланилади.

Вольфрамда табиий изотопларнинг сони бешта:  $^{180}\text{W}$  (0,160%);  $^{182}\text{W}$  (26,35%);  $^{183}\text{W}$  (14,32%);  $^{184}\text{W}$  (30,68%);  $^{186}\text{W}$  (28,49%). Унинг сунъий изотопларидан  $^{181}\text{W}$ ,  $^{185}\text{W}$  ва  $^{187}\text{W}$  радиоактив индикаторлар сифатида қўлланилади.

#### ХII.4.1. Хром — Cr

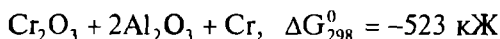
Хром рудаларидан энг муҳими **хромли темиртош** [**хромит** —  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ] таркибида 15% дан 40% гача хром бўлади. Аҳамиятга молик минералларидан яна бири  $\text{PbCrO}_4$  — **крокоитдир**.

**Олиниши.** Хромли темиртошни қайтариш йўли билан **феррохром** ҳосил қилинади:

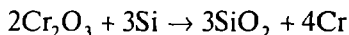


Феррохром хромнинг темирдаги қотишмаси бўлиб, унинг таркибида 30—65% хром ва 4—6% углерод бўлади.

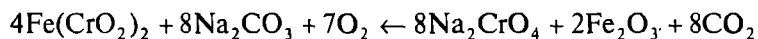
Нисбатан тоза хром ҳосил қилиш учун хром (III) оксид алюминий билан қайтарилди:



Бу усулда олинган хром тоза бўлмай, унга озроқ алюминий аралашиб қолади. Шу сабабли тоза хром олиш учун хром(III) оксидни кремний билан қайтарилди:

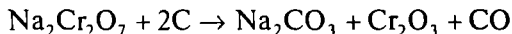


Лекин бу реакция қиздирилгандагина боради. Бу реакциялар учун керакли хром(III) оксид хромитдан олинади. Бунинг учун аввал хромит ва сода аралашмаси қиздирилади:



Ҳосил бўлган аралашмани сувда эритиб  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  эритмага ўтказилади. Сўнгра 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 олти 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, олтингургурт, 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.

Концентранган 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,

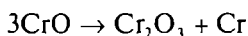


пассивланмаган хромнинг стандарт электрод потенциали эса  $E_{Cr/Cr^{2+}}^0 = -0,91 \text{ В}$  дир (XII.9-жадвал).

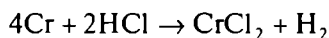
Хромнинг бирикмаларидаги оксидланиш даражаси +2, +3, +4 ва +6 га тенг.

#### XII.4.2. Хром бирикмалари

**Икки валентли хром бирикмалари.** Сувдаги эритмаларда  $Cr^{3+}/Cr^{2+}$  жуфтнинг электрод потенциали  $E^0 = -0,4 \text{ В}$  бўлганлиги сабабли улар кучли қайтарувчилардир. Хромнинг икки валентли бирикмалари —  $CrO$ ,  $Cr(OH)_2$ ,  $CrS$ ,  $CrCl_2$ ,  $CrSO_4$ ,  $Cr(CH_3COO)_2$  ва ҳоказо унча кўп эмас. Икки валентли хромнинг характерли бирикмаси қора рангли  $CrO$  ва унга мувофиқ сариқ рангли  $Cr(OH)_2$  дир.  $CrO$  қаттиқ қиздирилганида емирилади:



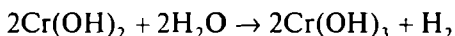
Хром совуқ хлорид кислотада эримади. Қиздирилганда хром сиртидаги оксид парда  $HCl$  да эриб, хром(II) хлорид ҳосил қилади:



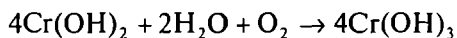
Очиқ идишда  $CrCl_2$  оксидланади:



2 валентли хром гидроксиди асос хоссаларини намоён қилади. У ҳатто сувни қайтаради:



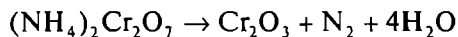
$Cr(OH)_2$  ҳаво кислороди билан ҳам оксидланади:



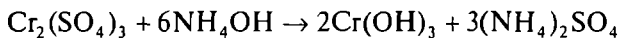
Икки валентли хромнинг энг барқарор бирикмаси унинг ацетатидир.

**Уч валентли хром бирикмалари.** Унинг бирикмалари орасида энг барқарор моддалардир.

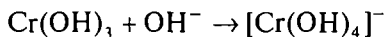
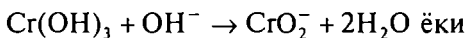
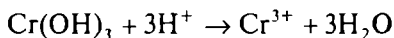
Хром(III) оксид  $Cr_2O_3$  яшил рангли кукун. Кимёвий жиҳатдан пассив модда. Бўёқчилик ишида қўлланилади. У  $Al_2O_3$  билан изоморфдир. Лабораторияда  $Cr_2O_3$  олиш учун аммоний дихромат  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  қиздирилади:



Хром(III) тузлари эритмасидан  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  бавосита йўл билан чўктирилади:



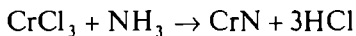
Янги чўктирилган  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  аморф хоссалар намоён қилади:



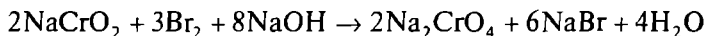
Хром(III) гидроксид хром тузлари эритмасига ишқор таъсир этишидан ҳосил бўлади. Хром(III) гидроксид хоссалари худди  $\text{Al}(\text{OH})_3$  никига ўхшайди.

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  $\text{CrO}_3$  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:



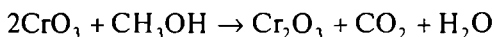
Шунинг учун  $\text{CrO}_3$  ни хромат кислота ангидриди деб аталади.

Хромат кислота ангидридини ҳосил қилиш учун калий бихроматга концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилади:



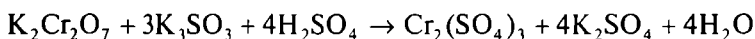
$\text{CrO}_3$  кучли оксидловчи бўлгани сабабли,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  нинг одатдаги температурадаги тўйинган эритмаси (1 ҳажм) билан концентрланган сульфат кислота эритмаси (1 ҳажм) аралашмаси лабораторияларда «хром аралашмаси» номи билан юритилади, бу суюқлик кимёвий идишларни ювишда ишлатилади.

$\text{CrO}_3$  таъсиридан метил спирт ёниб кетади:



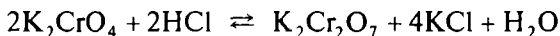
$\text{CrO}_3$  ни  $420^\circ\text{C}$  гача (кислород босими  $20\text{--}30 \cdot 10^3$  кПа босим шароитида) қиздирилса, тўрт валентли хром бирикмаси  $\text{CrO}_2$  ҳосил бўлади.  $\text{CrO}_2$  ферромагнит хоссага эга.

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:

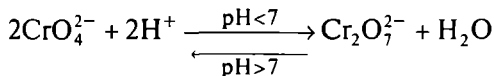


Хромат ва дихроматлар катта амалий аҳамиятга эга.

Хроматлар нейтрал ва ишқорий муҳитда ( $\text{pH} \geq 7$ ) барқарор бўлиб, кислотали муҳитда ( $\text{pH} < 7$  бўлганда) дихроматларга айланади:



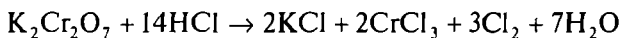
ёки ионли кўринишда:



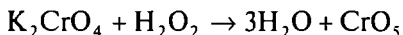
Натрий хромат  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  кристаллари таркибида 4, 6 баъзан 10 молекула сув бўлади. У сувда яхши ( $25^\circ\text{C}$  да 100 г сувда 84,5 г  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) эрийди.

Калий хромат  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  сувсиз ҳолатда кристалланади. Сувда яхши ( $20^\circ\text{C}$  да 100 г сувда 62,9 г  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) 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.

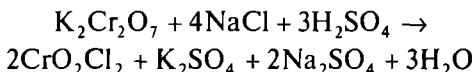
Калий дихромат  $K_2Cr_2O_7$  ўзининг барқарорлиги ва сувсиз ҳолда кристалланиши туфайли йодомерияда қўлланиладиган эритмалар титрини аниқлаш учун ишлатилади.

Аммоний хромат  $(NH_4)_2CrO_4$  ва дихроматлари  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ,  $200^\circ C$  да сув, азот ва хром(III) оксидга парчаланadi.

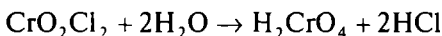
Сувда ёмон эрийдиган хроматлар қаторига қўрғошин хромат  $PbCrO_4$  ва барий хромат  $BaCrO_4$  лар киради; бу икки сариқ минерал бўёқ сифатида ишлатилади.

Ниҳоят, олти валентли хромнинг  $CrO_5$  таркибли пероксиди ва  $H_2CrO_6$  таркибли пероксо-кислотаси борлигини айтиб ўтамыз. Бу кислота эфир билан яхши экстракция қилинади.

$Cr(VI)$  бирикмалари жумласига **хромил хлорид**  $CrO_2Cl_2$  ва **хромил фторид**  $CrO_2F_2$  ҳам киради.  $K_2Cr_2O_7 + NaCl$  арашмага  $H_2SO_4$  таъсирдан  $CrO_2Cl_2$  ҳосил бўлади:



$CrO_2Cl_2$  қора тусли суяқлик ( $d=1,91 \text{ г см}^{-3}$ ), у  $-96,5^\circ C$  да қотади ва  $+117^\circ C$  да қайнайди.  $CrO_2Cl_2$  сув билан худди  $SO_2Cl_2$  каби реакцияга киришади:



Олти валентли хром бирикмалари жуда заҳарли, шу сабабдан хромлаш цехларида  $CrO_3$ , хроматлар ва уларнинг

ҳосилалари билан иш олиб бориладиган хоналари тез-тез шамоллатиб турилади.

### ХII.4.3. Молибден — Мо

Молибден минералларидан энг муҳими **молибден ялтироғи** ёки **молибденит**  $\text{MoS}_2$  дир; вульфенит  $\text{PbMoO}_4$  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:  $^{98}\text{Mo}$  (23,75%),  $^{96}\text{Mo}$  (16,5%),  $^{95}\text{Mo}$  (15,70%),  $^{100}\text{Mo}$  (9,62%),  $^{97}\text{Mo}$  (9,45%) ва  $^{94}\text{Mo}$  (9,12%).

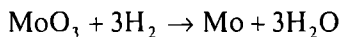
Тоза молибден яхлит ҳолатда кумуш каби оқ металл (лекин кукун ҳолида кул ранг тусли) яхши болғаланади, механик жиҳатдан молибден яхши ишлана оладиган металл; унинг Моос шкаласидаги қаттиқлиги 5,5 га тенг.

ХII.10-жадвал

Хром, молибден ҳамда вольфрамнинг кислородли бирикмалари

Cr	Mo	W
$\text{CrO}_3$ қизил тусли, $d = 2,70 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқл.}} = 196 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H_f^0 = -526,8 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\text{MoO}_3$ оч-сариқ рангли, $d = 4,50 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқл.}} = 705 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H_f^0 = -745,2 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ( $\beta$ ) $d = 4,32 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $\text{Mo}_9\text{O}_{28}$ ( $\beta$ ) $d = 4,26 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ( $\gamma$ ) бинафша тусли, $d = 4,18 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	$\text{WO}_3$ сариқ тусли, $d = 7,16 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқл.}} = 1473 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H_f^0 = -842,7 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ( $\beta$ )  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ( $\gamma$ )
$\text{CrO}_2$ қора тусли, $d = 4,89 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	$\text{MoO}_2$ жигар рангли, $d = 4,58 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $\Delta H_f^0 = -589,1 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\text{WO}_2$ жигар рангли, $d = 12,11 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $\Delta H_f^0 = -589,63 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ яшил тусли, $d = 5,21 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқл.}} = 1990 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H_f^0 = -1140,6 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ $\text{CrO}$ қора тусли		

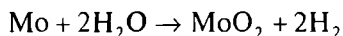
**Олиниши.** Унинг оксиди  $\text{MoO}_3$  800—1000 °C да водород билан қайтариледи. Бу реакцияда молибден кукун ҳолида ажралиб чиқади. Кукун ҳолатидаги молибденни водород атмосферасида қиздириб яхлит молибден метали олинади:



**Хоссалари.** Молибденнинг оксидланиш даражалари унинг бирикмларида +2, +3, +4, +5 ва +6 га тенг. Булар орасида барқарори +4 ва +6 дир.

Молибден кўпчилик бирикмалар таркибида кислородли анион  $\text{MoO}_4^{2-}$  ҳолида бўлади.  $\text{Mo}^{6+}$  ионининг радиуси 0,065 нм бўлиб, у  $\text{W}^{6+}$  иони радиусига жуда яқин. Молибден билан вольфрамнинг бир-бирига жуда ўхшаши ва табиатда биргаликда учрашига сабаб уларнинг ион радиусларининг деярлик тенглигидир.

Яхлит ҳолатдаги молибден одатдаги шароитда ҳавода оксидланмайди. Фақат 600 °C да оксидланиб  $\text{MoO}_3$  га айланади. Молибден тоза кислородда 500—600 °C да ёниб кетади. 700 °C да сув буғи билан реакцияга киришиб, водород ажратиб чиқаради:



Молибден кислоталар таъсирига у қадар чидамли эмас: хлорид кислота 110 °C да молибденни аста-секин эритади; суюлтирилган нитрат кислотада молибден коррозияга учрайди. Молибден зар сувида яхши эрийди, у одатдаги температурада ишқорларда эримайди. Лекин юқори температурада суюлтирилган ишқорлар молибденни эритади (оксидловчилар иштирокида бу жараён янада тезлашади). Водород билан молибден реакцияга киришмайди.

Молибден(VI) оксид  $\text{MoO}_3$  оқ-сарғиш модда бўлиб, ўзининг хоссалари жиҳатидан хром(VI) оксид  $\text{CrO}_3$  дан анча фарқ қилади:  $\text{MoO}_3$  сувда ёмон (20 °C да 1 л сувда 1,07 г) эрийди; қийин суюқланувчан модда; у 795 °C да суюқланади, лекин суюқланиш температурасига етмасданоқ буғлана бошлайди.

Молибден(VI) оксид ишқорларда яхши эрийди ва молибдатлар ҳосил қилади. Молибтадларнинг нитрат кислотали эритмасидан сариқ тусли молибдат кислота  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  чўқади. Сувсиз  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  эса игнасимон кристалл моддадир.  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ни 60 °C гача қиздирилса,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  га айланади.

$\text{MoO}_3$  ва  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  бирмунча амотер хоссалар ҳам намоён қилади; чунончи  $\text{MoO}_3$  ва  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  аммиакда, ишқорларда, хлорид, сульфат ва нитрат кислоталарда эрийди.  $\text{MoO}_4^{2-}$  иони хромат иони  $\text{CrO}_4^{2-}$  каби нейтрал ва ишқорий муҳитда барқарордир, кучсиз кислотали муҳитда эса  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  иони барқарор; кучли кислотали муҳитда  $\text{MoO}_2^{2-}$  иони (**молибденил-ион**) мавжуд. Бу ион  $\text{MoOS}_2\text{O}_4$  туридаги тузларни ҳосил қилади.

Техникада  $\text{MoO}_3$  ни олиш учун молибденнинг минерали куйдирилади.

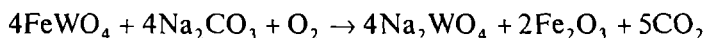
Лабораторияда аммоний молибдатни қиздириш йўли билан  $\text{MoO}_3$  олинади.

Молибден(IV) оксид  $\text{MoO}_2$ , молибден(VI) оксидни водород таъсирида оҳиста қайтариш йўли билан олинади.

#### ХИ.4.4. ВОЛЬФРАМ — W

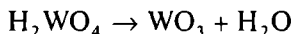
Вольфрам табиатда асосан **вольфрамат кислота** тузлари  $\text{FeWO}_4$  ва  $\text{MnWO}_4$ , яъни **вольфраматлар** таркибида учрайди. Кальций вольфрамат  $\text{CaWO}_4$  (**шеелт**) ҳолида камроқ учрайди. Вольфрам минераллари Хитойда, АҚШ да, Россияда, Грузия, Марказий Осиё ҳудудларида қазиб олинади.

**Олиниши.** Вольфрам олиш учун майдаланган ва бойитилган вольфрам рудаси сода билан аралаштирилиб кучли аланга берадиган печда суюқлантирилади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган натрий вольфрамат сувда эритилади ва унга қайноқ хлорид кислота таъсир эттирилади.

Бу реакцияда ҳосил бўлган вольфрамат кислота қиздирилганда парчаланиб  $\text{WO}_3$  га айланади:



Сўнгра  $\text{WO}_3$  кўмир билан ёки водород оқимида қайтарилиб металл ҳолида вольфрам олинади. Бу жараёнда кукун ҳолидаги вольфрам ҳосил бўлади. Уни яхлит металл ҳолатига ўтказиш учун «кукун металлургия» усулларидан фойдаланилади: бунинг учун вольфрам кукунлари махсус металл трубаларга жойланади; труба рахларидан электрод сифатида фойдаланиб, кукун орқали паст кучланишга эга

бўлган ўзгарувчан ток ўтказилади. Куқунларнинг электрга қаршилиги (контакт қаршилик) ниҳоятда катта бўлгани сабабли, вольфрам куқунлари қизийди ва пластик ҳолатга ўтади. Шу вақтда труба рахларини катта босим остида сиқиб, металлни ғўла шаклидаги брикетларга айлантирилади. Шундай қилиб олинган металл ҳануз мўрт хусусиятга эга бўлади; яъна бир неча марта қиздириш ва унга босим бериш натижасида яхши яссиланадиган юқори сифатли вольфрамга айлантирилади. Бу усул молибден олишда ҳам қўлланилади.

**Хоссалари.** Яхлит вольфрам оқ-кумуш рангли модда. Вольфрамнинг электр ўтказувчанлиги кумуш электр ўтказувчанлигининг 28,3% ига тенг. Вольфрам 2000 °С қиздирилганда унинг қаршилиги 14 марта ортиб кетади.

Вольфрам одатдаги температурада барқарор. Юқори температурада ҳавода оксидланиб  $WO_3$  га ўтади. Сув буғи чўғ ҳолатдаги вольфрамга таъсир этганда водород билан вольфрам(IV) оксид  $WO_2$  ҳосил бўлади.

Куқун ҳолатдаги вольфрам одатдаги ҳароратда фтор билан реакцияга киришади. Азот ҳатто 1500 °С да ҳам, вольфрам билан реакцияга киришмайди; вольфрам водородни кам ютади.

Нитрат кислота (ҳатто 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 ўз бирикмаларида 2, 3, 4, 5 ва 6 валентли бўлади. 6 валентли ҳолатдаги вольфрам ниҳоятда барқарор. У  $WF_6$  ва  $WCl_6$  бирикмалар ҳосил қилади.  $Cr—Mo—W$  қаторида чапдан ўнгга томон оддий моддаларнинг кимёвий активлиги камайд.

Икки валентли вольфрам бирикмалари, масалан,  $WCl_2$  ниҳоятда беқарор, улар кучли қайтарувчилар қаторига киради.

Вольфрамнинг уч валентли ҳолати фақат комплекс бирикмаларда намоён бўлади, масалан,  $WCl_3$  фақат кўш хлоридлар ҳолида мавжуд.

Тўрт валентли вольфрам бирикмалари  $WCl_4$ ,  $WI_4$  кам учувчан, ғовак гигроскопик қаттиқ моддалар бўлиб, сувда гидролизланади.  $WO_2$  зичлиги  $12,11 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  бўлган қўнғир рангли куқун. У осонгина оксидланиб  $WO_3$  га айланади.



Беш валентли вольфрам бирикмаси  $WCl_5$  қорамтир-яшил рангли кристаллар ҳосил қилади, унинг суюқланиш температураси  $248^\circ C$ , қайнаш температураси  $276^\circ C$ . Кислород таъсирида  $WOCl_4$  га айланади. Сувда қисман гидролизланади.

Олти валентли вольфрам бирикмалари  $WF_6$ ,  $WCl_6$ ,  $WO_3$ ,  $WO_2Cl_2$  лар соф ҳолатда барқарор моддалардир.

### ХII.5. VII Б ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Бу группачани марганец Mn, технеций Tc ва рений Re ташкил қилади. Марганец ва рений бирикмалари табиатда

ХII.11-жадвал

Марганец группачаси элементларининг асосий хоссалари

Хоссалар	Mn	Tc	Re
Ер қобиғида тарқалиши, масса %	$9 \cdot 10^{-2}$	—	$1 \cdot 10^{-7}$
Валент электрон конфигурацияси	$[Ar]3d^54s^2$	$[Kr]4d^55s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$
Атом радиуси, нм	0,130	0,136	0,137
Ионланиш потенциаллари, эВ			
$I_1 (\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e})$	7,4	7,28	7,87
$I_2 (\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + \bar{e})$	15,64	15,26	13,2
$I_3 (\text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + \bar{e})$	39,7	29,3	26,0
$I_4 (\text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{4+} + \bar{e})$	53,4	43,5	37,7
$I_5 (\text{Э}^{4+} \rightarrow \text{Э}^{5+} + \bar{e})$	76,0	59,2	50,6
$I_6 (\text{Э}^{5+} \rightarrow \text{Э}^{6+} + \bar{e})$	100,7	76,2	64,5
$I_7 (\text{Э}^{6+} \rightarrow \text{Э}^{7+} + e)$	119,27	94,1	79,0
$\sum_{i=1}^{i=7} I_i, \text{эВ}$	406	325	276
Суюқланиш температураси, $^\circ C$	1244	2200	3180
Қайнаш температураси, $^\circ C$	2080	4600	5600
Зичлиги, $г \cdot см^{-3}$	7,44	11,49	21,04
НЭМ	1,5	1,9	1,9
$E^0 (\text{Э}^{2+}/\text{Э}), \text{В}$	-1,18	0,4	—
$E^0 (\text{Э}^{3+}/\text{Э}), \text{В}$	—	—	0,3

учрайди. Технеций эса сунъий радиоактив изотоплар ҳолида олинади, у ураннинг емирилиш маҳсулотлари таркибида ҳам учрайди. XII.11-жадвалда марганец группачаси элементларининг асосий хоссалари келтирилган.

Mn  $Z=25$ , нисбий атом массаси 54,9380;  $KL 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

Tc  $Z=43$ , нисбий атом массаси [99],  $KLM 4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$

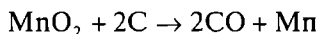
Re  $Z=75$ , нисбий атом массаси 186,2,  $KLMN 5s^2 5p^6 5d^5 6s^2$

Марганецнинг барқарор изотопи  $^{55}\text{Mn}$  табиий марганецнинг 100% ини, рейнийнинг барқарор изотопи  $^{185}\text{Re}$  табиатдаги ренийнинг 36,07% ини ташкил қилади. Ренийнинг иккинчи изотопи  $^{187}\text{Re}$  гарчи оз даражада радиоактив бўлса-да, табиатдаги ренийнинг 62,93% ини ташкил этади (бу изотопнинг ярим емирилиш даври  $4 \cdot 10^{12}$  йилга тенг). Технецийнинг 15 та изотопи маълум, уларнинг ҳаммаси ҳам радиоактив изотоплар бўлиб, фақат  $^{99}\text{Tc}$  энг барқарордир (унинг ярим емирилиш даври  $2 \cdot 10^5$  йил).

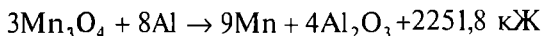
### XII.5.1. Марганец — Mn

Марганецнинг бир неча хил бирикмалари учрайди. Улар ичида энг муҳими **пиролюзит**  $\text{MnO}_2$  дир.  $\text{MnO}_2$  қадим замонлардан бери маълум. Унинг бошқа минералларидан **браунит**  $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ , **манганит**  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **гаусманит**  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , **марганецли шпат**  $\text{MnCO}_3$  ва ҳоказолар маълум. Марганец рудалари МДХ да (асосан, Кавказда), Ҳиндистонда, Канада, Жанубий Африкада учрайди. Марганецни 1774 йилда Шееле ва Ган олганлар.

**Олиниши.** Металлургияда қора металларга қўшиш учун электр печда ферромарганец олинади; ферромарганец марганецнинг темир билан ҳосил қилган қотишмаси бўлиб, унинг таркибида озгина углерод ва 60—90% Mn бўлади. Ферромарганецни марганецнинг табиий оксидларини углерод билан пирометаллургик усулда қайтариш орқали олинади, масалан:



Марганец оксидларини алюмотермия йўли билан қайтариш орқали олинадиган марганец у қадар тоза бўлмайди, лекин углеродсиз бўлади:

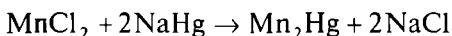


пирролюзитдан  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , ҳосил қилиш учун аввал чўғлантириб парчаланadi:



Энг тоза марганец олиш учун, марганец (II) тузларининг сувдаги эритмаси электролиз қилинади.

Лабораторияда марганец олиш учун  $\text{MnCl}_2$  нинг концентрланган эритмасига натрий амальгамаси таъсир эттирилади:

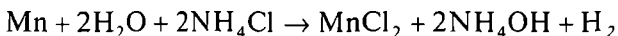


Ҳосил бўлган чўкмани махсус идишда  $400^\circ\text{C}$  гача қиздириб марганецни симобдан тозаланади:  $\text{Mn}_2\text{Hg} \rightarrow 2\text{Mn} + \text{Hg} \uparrow$

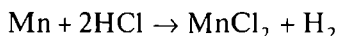
**Физик хоссалари.** Марганец кумуш каби оқ тусли оғир металл. У тўртта кристалл модификацияга эга.  $727^\circ\text{C}$  дан куйи температурада  $\alpha$  = марганец,  $727^\circ\text{C}$  дан то  $1079^\circ\text{C}$  гача  $\beta$  = марганец,  $1079^\circ\text{C}$  дан  $1143^\circ\text{C}$  гача  $\gamma$  = марганец,  $1143^\circ\text{C}$  дан юқорида  $1244^\circ\text{C}$  гача  $\delta$  = марганец барқарордир. Улар бир-биридан ўзларининг кристалл тузилиши ва физик констаталари билан фарқ қилади.

**Кимёвий хоссалари.** Марганецнинг сирти оксид парда билан қопланганлиги сабабли яхлит ҳолда марганец ҳавода оксидланмайди. Лекин кукун ҳолидаги марганец ҳавода оксидланади. Алюминий, сурьма, мис ва бошқа металллар марганец билан ферромагнит қотишмалар ҳосил қилади.

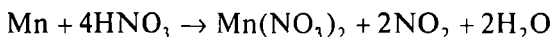
Марганец аммоний хлорид қўшилган сувда эрийди:



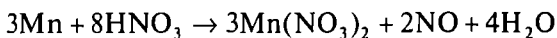
Марганец оксидловчи хоссаларни намоён қилмайдиган кислоталарда эриса, водород ажралиб чиқади:



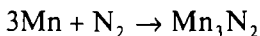
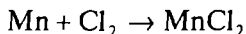
Концентрланган сульфат ва нитрат кислоталар совуқ ҳолатларда марганецни пассив ҳолатга ўтказади, лекин қиздирилган марганец билан концентрланган нитрат ва сульфат кислота орасида куйидаги реакциялар боради:



Суюлтирилган нитрат кислота Mn га таъсир этганида NO ҳосил бўлади:



Марганец юқори температурада олтингугурт, фосфор, углерод, азот, кремний ва галогенлар билан бевосита бирикади, масалан:

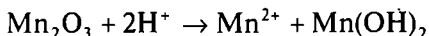


Марганец ўз бирикмаларида +2, +3, +4, +5, +6 ва +7 га тенг оксидланиш даражалар намоён қилади.

### ХII.5.2. Марганец бирикмалари

Марганец ўз бирикмаларининг хоссалари билан хром ва темирга ўхшаб кетади. Марганец паст валентлик намоён қиладиган бирикмалари ичида икки валентли марганец бирикмалари кўпроқ учрайди. Улар деярли барқарор бўлади ва кислотали муҳитда қийинлик билан оксидланади.

Марганец уч валентли ҳам бўлади. Лекин таркибида  $\text{Mn}^{3+}$  катиони бўлган тузлар осонлик билан диспропорцияга учраб,  $\text{Mn}^{2+}$  ва  $\text{Mn}^{4+}$  бирикмаларига айланади:

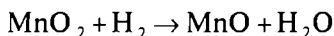


Бир валентли марганец фақат комплекслар билан бирикма-дагина маълум.

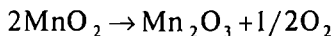
Марганецнинг водородли бирикмаси олинган эмас; у фақат водородни ютиш қобилятига эга, холос.

Марганецнинг 5 та оксиди бор, улар экзотермик бирикмалар ҳисобланади.

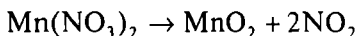
1.  $\text{MnO}$  — сувда эримайдиган яшил тусли кукун;  $d=5,43 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ;  $\Delta H_f^0 = -385 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; У қуйидаги реакция бўйича олинади:



2.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  қўнғир тусли қаттиқ модда;  $d=4,50 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ;  $\Delta H_f^0 = -958 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $t_{\text{суюқ.}} = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$ ; асосли оксид бўлиб, қуйидаги тенглама асосида олинади:



3.  $\text{MnO}_2$  — кул ранг-қорамтир тусли қаттиқ модда;  $\Delta H_f^0 = -521,5 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$  Ҳавода  $530^\circ \text{C}$  гача қиздирилганда ўзидан кислород чиқара бошлайди. Бу амфотер оксид бўлиб, қуйидагича олинади:



Унинг бир неча полиморф кўринишлари бор. Табиатда учрайдиган пиролюзит  $\beta = \text{MnO}_2$  дир.

4.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  — қора тусли қаттиқ модда;  $d = 4,85 \text{ г} \cdot \text{см}^3$ ;  $\Delta H_f^0 = -1387,5 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$  Бу моддада Mn икки ва уч валентлидир:  $\text{Mn}(\text{Mn}_2\text{O}_4)$ .

5.  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  — яшил кўнғир тусли мойсимон суюқлик;  $d = 2,4 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ;  $\Delta H_f^0 = -739,9 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ , кислотали оксид.  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  кучли оксидловчи. Қиздирилганда портлаш билан парчаланadi. Бу модда — Mn етти валентлидир.

Марганец оксидлари фақат юқори температуралардагина водород таъсирида марганецга қадар қайтарилади.

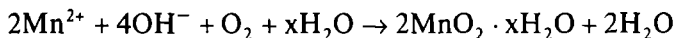
Марганец оксидлари гидратларининг кислотали хоссалари  $\text{Mn}(\text{OH})_2 - \text{MnO}(\text{OH}) - \text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{MnO}_4 - \text{HMnO}_4$  қаторида чапдан ўнгга томон кучайиб боради.

Марганец(III) оксид  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  табиатда браунит минерали ва манганит  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ҳолида учрайди.  $\text{MnO}_2$   $500-900^\circ \text{C}$  да  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  га айланади.

Марганец(III) оксид  $\text{MnO}(\text{OH})$  таркибига эга.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ҳам  $1000^\circ \text{C}$  га яқин температурада  $\text{MnO}_2$  дан ҳосил бўлади.

Марганец оксидлари орасида  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  жуда барқарор модда, уни манганит кислота  $\text{H}_4\text{MnO}_4$  нинг марганецли тузи  $\text{Mn}_2(\text{MnO})_4$  деб қараш керак. Марганецнинг бошқа оксидлари қиздирилганда, улар ўзига кислород кўшиб олиб ёки ўзидан кислород йўқотиб  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  га айланади.

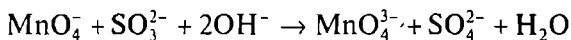
Марганец(II) тузларининг ишқорли эритмаларига ҳатто ҳаво таъсир этганида марганец(IV) оксид гидрати чўқади:



Марганец(IV) оксид ўзидан осонлик билан кислород бериб,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  га ёки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  га ўтиши сабабли кўпинча оксидловчи сифатида ишлатилади. Гальваник элементларда марганец(IV) оксид деполяризатор сифатида ишлатилади.

**Беш валентли марганец бирикмалари. Манганатлар V.** Концентрланган ишқорий муҳитда натрий перманганат-

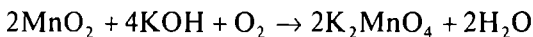
ни сульфитлар ёки йодидлар билан қайтариш орқали кўк тусли  $\text{Na}_2\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  олиш мумкин:



$\text{MnO}_2$  ни  $\text{Na}_2\text{O}$  ва нитритлар билан кўшиб қиздирилганда ҳам беш валентли марганец бирикмаларининг ҳосил бўлиши кузатилган.

**Олти валентли марганец бирикмалари. Манганатлар(VI).** Олти валентли марганец, манганат кислота тузлари  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  ҳолида мавжуд. Манганат кислотанинг ўзи ҳам, унинг ангидриди ҳам эркин ҳолатда олинган эмас.

Манганатлар марганец оксидларини ишқор билан кислород ёки бошқа оксидловчи иштирокида қиздириш натижасида ҳосил бўлади:

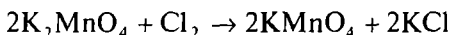


$\text{K}_2\text{MnO}_4$  ишқорий муҳитда ёки сувда эритилганда яшил тусли эритма ҳосил қилади. Лекин нейтрал ва кислотали муҳитда диспропорцияга учрайди:



Калий манганат  $500^\circ\text{C}$  гача қиздирилганда парчаланadi.

Металл манганатлардан  $\text{BaMnO}_4$  сувда эримайдиган яшил бўёқ сифатида ишлатилади.  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$  рудадан олтинни ажратиб олишда, турли оксидлаш жараёнларида қўлланилади.  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  дан техникада  $\text{KMnO}_4$  олинади. Манганатлар оксидловчилар таъсирида перманганатларга ўтади:

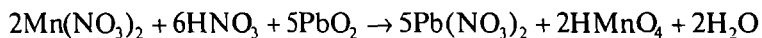


Перманганат кислота  $\text{HMnO}_4$ , ангидриди  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  калий перманганат кукунига концентранган сульфат кислота таъсир эттириш йўли билан ҳосил қилинади:



**Перманганат кислота ва унинг тузлари.**  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  сувда эриганда перманганат кислота  $\text{HMnO}_4$  ҳосил бўлади. Перманганат кислота жуда кучли кислота бўлиб, фақат суюлтирилган (20% гача) эритмаларда мавжуд (0,1 н эритмада  $\alpha = 93\%$ ). Унинг ўзи ҳам, тузлари ҳам бинафша тусли бўлади.

Перманганат кислота икки валентли марганец тузларига кислотали муҳитда  $\text{PbO}_2$  таъсир эттирилганда ҳам ҳосил бўлади:



Техникада манганат эритмаларини электролиз қилиб перманганатлар олинади.

**Калий перманганат** сувсиз ҳолатда ромбик системада кристалланади. Унинг зичлиги  $d=2,7 \text{ г} \cdot \text{см}^3$ ;  $20^\circ\text{C}$  да  $100 \text{ г}$  сувда  $6,3 \text{ г}$   $\text{KMnO}_4$  эрийди; калий перманганатни қиздира борилса, у  $200^\circ\text{C}$  га яқин ҳароратда парчланади:



$\text{KMnO}_4$  билан  $\text{BaSO}_4$  ва  $\text{KClO}_4$  изоморфдир.

**Натрий перманганат**  $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  таркибли гидрат ҳосил қилади. У сувда яхши эрийди ва ҳавода нам тортиб ёйилиб кетади.

Перманганатлар, айниқса  $\text{KMnO}_4$  оксидловчи ва дезинфекцияловчи воситалар сифатида ишлатилади. Калий перманганат эритмаси аналитик кимёда темир(II) тузларини, йодид, нитрит ва ҳоказоларни аниқлаш учун қўлланилади.  $\text{KMnO}_4$  эритмаси кумуш катализатори иштирокидагина газсимон водородни оксидлайди.

Марганецнинг икки хил сульфиди бор;

1. Марганец дисульфид  $\text{MnS}_2$  — жигар рангли қаттиқ модда бўлиб, унинг зичлиги  $d=3,46 \text{ г} \cdot \text{см}^3$ . У одатдаги шароитда барқарор, лекин қиздирилганда  $\text{MnS}$  билан олтингуртга ажралади.

2. Марганец сульфид  $\text{MnS}$  — қовоқ рангли қаттиқ жисм бўлиб, унинг зичлиги  $d=3,99 \text{ г} \cdot \text{см}^3$ . У ош тузи шаклида кристалланади. У икки валентли марганец тузларига  $\text{NH}_4\text{OH}$  иштирокида  $\text{H}_2\text{S}$  юбориш йўли билан олинади.

Марганецнинг 6 та барқарор ва 2 та беқарор галогенидлари маълум; барқарорлари:  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnBr}_2$ ,  $\text{MnI}_2$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{MnF}_3$ ,  $\text{MnF}_4$  лар ва беқарорлари:  $\text{MnCl}_4$  ва  $\text{MnCl}_3$  лардир. Марганецнинг  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  таркибли кристаллгидратлари олинган.

Икки валентли марганец галогенидлари сувда яхши эрийди, фақат  $\text{MnF}_2$  сувда оз эрийди.  $\text{MnCl}_3$  ва  $\text{MnCl}_4$  бирикмаларининг мавжудлиги шу вақтга қадар аниқ эмас. Лекин уларнинг комплекс бирикмалари, масалан,  $\text{K}_2\text{MnCl}_5$  ва  $\text{K}_2\text{MnCl}_6$  олинган.

Икки валентли марганецнинг сувда яхши эрийдиган тузлари қаторига  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ва шу кабилар киради.

Марганец(II) карбонат  $MnCO_3$  сувда эримайди.  $MnCO_3$  кальций карбонат  $CaCO_3$  билан изоморфдир. Худди кальций каби  $MnCO_3$  ҳам  $CO_2$  иштирокида сувда эриб  $Mn(HCO_3)_2$  га айланади.

Марганец(II) сульфатнинг сульфат кислотали эритмасыга перманганат таъсир этириб марганец(IV) сульфат  $Mn(SO_4)_2$  олинган. Бир ва уч валентли марганец бирикмаларидан комплекслар ҳосил бўлганда бу валентлик ҳолатлар барқарорланади. Масалан,  $K_4[Mn(CN)_6]$  ни электролитик қайтариш ёки алюминий ёрдамида қайтариш орқали бир валентли марганецнинг комплекс бирикмаси  $K_3[Mn(CN)_6]$  ҳосил қилинган.

Сувда ёмон эрийдиган марганец(II) цианид  $Mn(CN)_2$  га ортиқча миқдорда  $KCN$  қўшиш натижасида  $K_4[Mn(CN)_6]$  олинган.

Бу модда барқарор эмас, тезда оксидланиб уч валентли марганецнинг гексацианиди  $K_3[Mn(CN)_6]$  га айланади.

**Ишлатилиши.** Олинадиган марганецнинг 90% и юқори сифатли пўлатлар тайёрлаш учун сарфланади. Марганецли пўлат ниҳоятда қаттиқ ва чидамли бўлади. Бундай пўлатдан машиналар учун зирҳлар тайёрланади. Марганец жуда кўп электротехник қотишмалар таркибига ҳам киради. Масалан, манганин номли қотишма таркибида 13%  $Mn$ , 2%  $Ni$  ва 85%  $Cu$  бўлади. Бу қотишманинг электр ўтказувчанлиги температура ошганда жуда кам ўзгаради. Шунинг учун бу қотишма реостат ва ўлчов асбоблари тайёрлашда ишлатилади. Икки валентли марганец тузлари матоларни бўяшда, керамика бўёқ олишда ва бошқа соҳаларда қўлланилади. Марганец(II) бирикмалари қишлоқ хўжалигида микроўғит сифатида ишлатилади.

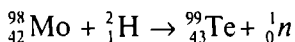
### XII.5.3. Рений-Re ва технеций —Tc

43- ва 75- элементларнинг мавжудлигини 1871 йилда Д.И. Менделеев олдиндан башорат этган. Бирини «Эка-марганец», иккинчисини «Дви-марганец» деб атаган 75- элементни топиш мақсадида В. Ноддак ҳамда И. Ноддак 1925 йилда 1600 дан ортиқ минерал ва тоғ жинсларини текшириб платина гуруҳчаси металлари рудаларида ва колумбитда борлигини кашф этдилар. Унга рений номи берилди.

43-элементни 1937 йилда Сегре молибден ядроларини дейтронлар билан бомбардимон қилиш орқали сунъий



усулда олишга муваффақ бўлди; унга «технеций» номи берилди. Содир бўлган ядро реакцияси:



Ҳозирги вақтда технеций олиш учун манба сифатида ядро реакторларида ураннинг емирилиш маҳсулотларидан фойдаланилади. Ҳозирги вақтда Ерда  ${}^{99}_{49}\text{Tc}$  нинг миқдори Re миқдоридан кўп бўлса керак.

Технеций ўзининг кимёвий хоссалари жиҳатидан ренийга кўпроқ ва марганецга камроқ ўхшайди. Технеций ўз бирикмаларида 2, 4, 6 ва 7 валентли бўлади. Айниқса, етти валентли технеций бирикмалари батафсил ўрганилган. Масалан,  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  кучли кислота хоссаларини намоён қилади. Пертехнат-ион  $\text{TcO}_4^-$  худди перренат-ион  $\text{ReO}_4^-$  ва перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$  лар каби **металл пертехнатлар** ҳосил қилади. Масалан, калий пертехнат  $\text{KTcO}_4$  кучли оксидловчи хоссаларга эга бўлган туз. Унинг сувдаги эритмаси пушти рангидир.

Пертехнат эритмаларига қайтарувчилар ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{HCl}+\text{Zn}$  ва бошқалар) таъсир эттириб, технецийни пастроқ валентли ва хатто эркин ҳолатга ўтказиши мумкин.

Пертехнатларнинг ажойиб бир хусусияти маълум бўлди: агар металлни коррозияловчи бирор муҳитга пертехнат киритилса, коррозия кескин секинлашар экан.

Технеций сульфид  $1100^\circ\text{C}$  да водород оқимида қайтарилса, технеций метали ҳосил бўлади. У худди ренийникига ўхшаш тузилишга эга бўлган кристалл панжара ҳосил қилди,  $-262^\circ\text{C}$  да унинг электр токини ўтказишга қаршилиги йўқолади.

Технеций зар сувида ва  $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$  да эрийди; технецийга кислород оқими юборилса, у оксидланиб  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  га ўтади.

Технецийнинг учта оксиди мавжуд:

1.  $\text{TcO}_2$  қора рангли қаттиқ модда, унинг зичлиги  $d=6,9 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ;  $\Delta H_f^0 = -431 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,

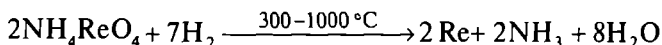
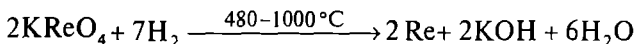
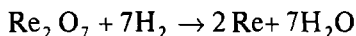
2.  $\text{TcO}_3$  — унинг учун  $\Delta H_f^0 = -597,7 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,

3.  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  — яшил-жигар рангли,  $t_{\text{суюқ.}}^0 = 199^\circ\text{C}$ ,  
 $\Delta H_f^0 = -1113 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,

**Олиниши ва хоссалари.** Рений ниҳоятда тарқоқ элемент бўлиб, табиатда кўпинча молибден, вольфрам, ниобий,

тантал, платина рудаларида, шунингдек, мис рудаларида ҳам учрайди. Яқинда унинг  $\text{CuReS}_4$  таркибли **жезказганит** номли минерали топилган.

Тоza рений олиш учун унинг оксидларини ёки калий ва аммоний перренатни  $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  да водород билан қайтарилади:



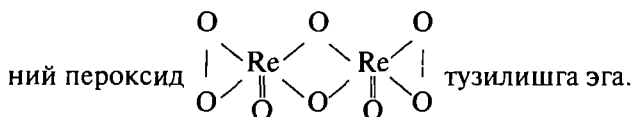
Иккинчи реакция билан олинган ренийда калий қўшимчаси борлиги туфайли учинчи реакция билан рений олиш мақсадга мувофиқдир.

Калий перренатнинг сувдаги эритмасини электролиз қилиб ҳам рений олинади.

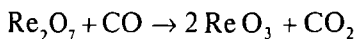
Тоza ҳолатдаги рений худди платина каби оқ тусли бўлади. Рений одатдаги шароитда ҳаво, сув ва суюлтирилган кислота таъсирида ўзгармайди; қиздирилганда эса кислород, олтингургурт ва галогенлар билан бирикади; рений водородни адсорблайди.

Рений концентранган хлорид, фторид ва сульфат кислоталарда аста-секин эрийди. Агар ренийни ҳаво кислороди ёки бошқа оксидловчи моддалар иштирокида ишқорлар билан қиздириб суюқлантирилса, перренат кислота тузлари ҳосил бўлади. Рений ўз бирикмаларида 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 валентли бўлади.

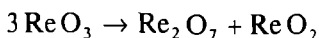
Ренийнинг учта оксиди, битта сувли оксиди ва 1 та пероксиди бор:  $\text{ReO}_2$  қора тусли қаттиқ модда бўлиб,  $\Delta H_f^\circ = -432,6 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\text{ReO}_3$  — қизил ва кўк тусли қаттиқ модда бўлиб, икки хил шакл ўзгаришига эга;  $\text{Re}_2\text{O}_7$  — сариқ тусли кристалл модда,  $220\text{ }^\circ\text{C}$  да суюқланади,  $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  қора тусли қаттиқ модда.  $\text{Re}_2\text{O}_7$  - перренат кислота  $\text{HReO}_4$  нинг ангидриддир. Бу кислота эркин ҳолатда мавжуд эмас, у фақат сувдаги эритмада маълум;  $\text{Re}_2\text{O}_8$  - ре-



Технеций ва ренийни кислород оқимида қиздирилса, бирданига уларнинг юқори оксидлари ҳосил бўлади; уларнинг паст валентликларга мувофиқ келадиган оксидларини тайёрлаш учун бавосита йўллардан фойдаланилади. Масалан,  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ни  $\text{CO}$  иштирокида аста-секин қиздирилса, қайтарилиш натижасида  $\text{ReO}_3$  ҳосил қилиш мумкин:



Агар  $\text{ReO}_3$  ни вакуумда қиздирилса, у диспропорцияга учрайди натижада  $\text{ReO}_2$  ҳосил бўлади:

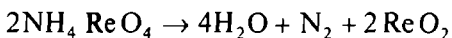


(Бу реакция  $\text{ReO}_3$  нинг барқарорлиги пастлигидан далолат беради).

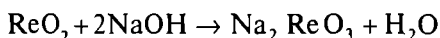
Перренат ангидрид  $\text{Re}_2\text{O}_7$  га мувофиқ келадиган кислота  $\text{HReO}_4$  перренат кислота деб аталади. Унинг сувдаги эритмаси рангсиз.

Перренат кислота тузларидан энг муҳимлари калий перренат  $\text{KReO}_4$  ва аммоний перренат  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  дир; улар сувда эрувчан моддалардир.

Аммоний перренатни вакуумда қиздириш орқали  $\text{ReO}_2$  ҳосил қилиш мумкин:



Агар  $\text{ReO}_2$  га ишқор қўшиб суюқлантирилса, тўрт валентли тузлари ҳосил бўлади:



1 ва 2 валентли рений бирикмалари фақат кучли қайтарувчилар иштирокида олиниши мумкин. Улар ниҳоятда беқарор бирикмалардир.

Ренийнинг  $\text{ReF}_7$ ,  $\text{ReF}_6$  ва  $\text{ReF}_5$  таркибли фторидлари рений металига фтор таъсир эттириб олинади.  $\text{ReF}_6$  ни водород билан қайтариб  $\text{ReF}_4$  ҳосил қилинади.  $\text{ReCl}_5$  рений металига хлор таъсир эттириб олинади. Бу модда осонгина ажралиб рений (III) хлоридга ўтади. Рений (III) хлорид  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  таркибга эга.

Рений бир нечта оксигалогенид ҳосил қилади. Масалан,  $\text{ReOF}_3$ ,  $\text{ReO}_2\text{F}_3$ ,  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{ReO}_3\text{Br}$ ,  $\text{ReOCl}_4$ ,  $\text{ReOF}_2$ .

Рений ҳар қандай валентли ҳолатда ҳам комплекс бирикмалар ҳосил қилади.

Ренийнинг иккита сульфиди маълум: рений(VII) сульфид  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , ва рений (IV) сульфид  $\text{ReS}_2$  қора тусли қаттиқ моддалардир,  $\text{ReS}_2$  нинг зичлиги  $d = 5,51 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ .

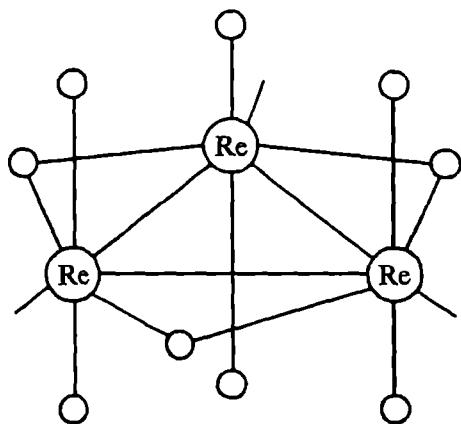
Етти валентли ренийнинг бирикмалари, масалан,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HReO}_4$ ,  $\text{KReO}_4$  ва бошқалар, оксидловчи хоссалар намоён қилмайди (марганецдан фарқи).

**Ишлатилиши.** Рений электротехникада, кимё технологияси, вакуум техника ва бошқа соҳаларда ишлатилади. Вольфрамга озгина рений қўшиб олинган қотишмадан электр лампа толалари тайёрланса, бундай лампалар кўп вақт ишлатилганида ҳам «куймайди». Рений ва унинг қотишмаларидан тайёрланган контактлардан юқори температурали ҳамда юқори намлик шароитида фойдаланилади. Таркибида рений бўлган катализаторлар органик моддаларни дегидратлаш реакциясида кўп қўлланилади.

Юқорида айтиб ўтилганидек, технеций ва рений ўзларининг энг барқарор бирикмаларида асосан +7 га тенг бўлган оксидланиш даражасига эга. Уларнинг бундай оксидланиш даражасига мувофиқ келадиган гидроксидларининг умумий формуласи  $\text{HReO}_4$  дир. Бу гидроксидларнинг кислоталик ва оксидловчилик қобилияти  $\text{HMnO}_4$ — $\text{HTcO}_4$ — $\text{HReO}_4$  қаторида чапдан ўнгга ўтган сари камайиб боради.

#### **ХII.5.4. Марганец, технеций ва ренийнинг комплекс бирикмалари**

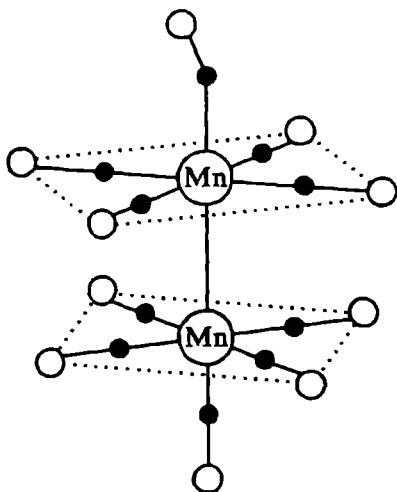
Марганец комплекс бирикмалар ҳосил қилишга мойил элементлар жумласига киради; у комплекс бирикмалар ҳосил қилганида оддий моддаларида беқарор бўлган валентлик ҳолатлари барқарорлашади. Масалан, унинг +1 га тенг оксидланиш даражасига мувофиқ келадиган комплекс бирикмаси калий гексацианоманганат(I)  $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  бироз барқарор модда ҳисобланади. Марганецнинг икки валентли тузлари ( $\text{MnCO}_3$  ва  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ) дан бошқалари эритмалардан кристаллгидратлар ҳолида кристалланади. Мисол тариқасида  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ларни келтириш мумкин. Бу ҳодиса унда икки валентли комплекслар ҳосил қилиш қобилияти мавжудлигини кўрсатади  $\text{Mn(II)}$ нинг цианидли, хлоридли комплексларидан ташқари унинг этилендиаминтетраацетатли  $[\text{Mn}(\text{ЭДТА})]^{2-} \text{M}_2^+$ , сульфатли ва бошқа комплекс бирикмалари мавжуд.



ХII.2-расм.  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$  анионининг фазовий тузилиши.

Маргенц ва ренийнинг галогенли кластерлари ҳам олинган. Мисол тариқасида  $\text{ReCl}_3$  нинг  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$  таркибли кластери,  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ ,  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  ва бошқа  $\text{Re}-\text{Re}$  боғга эга бўлган кластерлар бу элемент учун хосдир.

$\text{Mn}-\text{Te}-\text{Re}$  элементларида  $\text{Э}_2(\text{CO})_{10}$  таркибли кластерлар мавжуд. Мисол тариқасида  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$  ва



ХII.3-расм. Икки ўзакли  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$  кластерининг тузилиши.

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  ларнинг суюқланиш температураларини келтирамиз:

Кластерлар	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,	$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$
$t_{\text{суюқл}} \text{ } ^\circ\text{C}$	155	160	177

Бу моддалар молекуляр структурага эга. Уларга хос структура тузилиш XII.3-расмда келтирилган. Улар осон буғланиш (сублимация) хоссасини намоён қилади, молекулада кимёвий боғланиш донор-акцептор механизм асосида шакланган. Улар ҳосил бўлишида электрон жуфтлар лигандлардан металл атомларига кўчади ( $\delta$ -боғланишлар ҳосил бўлади). Шунингдек, электрон жуфтлар металл атомларидан лигандларга кўчади. Датив  $\pi$ -боғланишлар ҳосил бўлишида металл атомлари электрон жуфтлар донори, лигандлар электрон жуфтлари акцептори сифатида қатнашади. Демак, бу ҳолда **датив ўзаро таъсир** содир бўлади.

## XII.6. VIII ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

VIII группа нодир газлар (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) ва ёнаки группача элементлари (Fe, Co, Ni ва платина металлар) дан иборат. Fe, Co, Ni ни «**темир триадаси металлари**» деб юритилади.

Нодир газларнинг электрон конфигурациялари қуйидагича:

Гелий:  ${}_2\text{He } 1s^2$  (бу элементни  $s$ -элементлар жумласига киритилади, қолганлари  $p$ -элементлардир).

Неон:  ${}_{10}\text{Ne } 1s^2 2s^2 2p^6$

Аргон:  ${}_{18}\text{Ar } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  (ёки KL  $3s^2 3p^6$ )

Криптон:  ${}_{36}\text{Kr } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

Ксенон:  ${}_{54}\text{Xe } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

Радон:  ${}_{86}\text{Rn } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$   
ёки KLMN  $4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$

### XII.6.1. Темир триадаси металлари

Бу элементларнинг валент электрон конфигурацияси XII.12-жадвалда келтирилган. Бу элементларда биз ажойиб ҳодисани учратамиз:

1) кобальт ва никель атомларида валент электронлар сони группа рақамидан ортиқ (Co да 9 та, Ni да 10 та);

2) бу элементлар ўзларининг ҳеч бир бирикмасида 8 га тенг оксидланиш даража намоён қилмайди;

3) уч элементдан иборат горизонтал туркум VIII ёнаки группанинг битта қаторига жойлашган. Бунинг сабаби шундаки, бу группачада горизонтал ўхшашлик ниҳоятда кучли ифодаланган. Бу элементларда  $3d$ -орбиталнинг қайносимметриклиги ҳам ўзининг ифодасини топган. Бу элементлар қайносимметрик элементлардир.

Қуйидаги XII.12-жадвалда темир триадаси металлари-нинг баъзи хоссалари келтирилган:

XII.12-жадвал

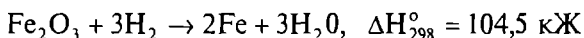
Хоссалари	Fe	Co	Ni
Электронлар конфигурацияси	$[\text{Ar}]3d^64s^2$	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	$[\text{Ar}]3d^84s^2$
Атом радиуси, нм	0,126	0,125	0,124
$\text{Э}^{2+}$ ион радиуси, нм	0,084	0,078	0,074
$\text{Э}^{3+}$ ион радиуси, нм	0,067	0,064	0,062
Ер пўстлоғида тарқалганлиги (масса %)	5,1	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
$I_1$ , эВ	7,89	7,87	7,63
Н ЭМ	1,8	1,9	1,9
$t_{\text{суюқл.}}$ , °C	1536	1493	1453
$t_{\text{қайнаш}}$ , °C	2870	2960	2900
$E^\circ(\text{Э}_{\text{эритма}}^{2+}/\text{Э})$ , В	-0,441	-0,277	-0,255
Зичлиги, $d$ , $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	7,87	8,84	8,91

Юқоридаги жадвал Fe, Co, Ni ларнинг бир-бирига ниҳоятда ўхшашлигини кўрсатади. Бу элементларнинг атомларидаги  $3d$ -электронлар ядро билан анча маҳкам боғланган. Шу сабабли бу элементларда +3 дан юқори оксидланиш даражалар нотурғундир. Бу элементларнинг ўзига хос оксидланиш даражалари +2 ва +3 га тенг. Темирда +3 га тенг оксидланиш ҳолат +2 га нисбатан озгина мустаҳкам, чунки оксидланиш даражаси +3 бўлишлиги учун фақат битта  $d$ -электрон керак; бунда 1 та  $d$ -электрон ва 2 та  $s$ -электрон чиқиб кетса  $[\text{Kr}]3d^54s^0$ , яъни  $d^5$ -конфигурация номли ниҳоятда барқарор ҳолат юзага чиқади. Кобальтда +2 ва +3 оксидланиш даражалар баравар қувватга эга, лекин Ni да +2 оксидланиш даража +3 га нисбатан ғоят мустаҳкам. Кучли оксидловчилар таъсирида темир +6 га тенг оксид-

ланиш даража намоён қила олади. Бу уч элемент **карбониллар** ҳосил қилишга қобил; карбонилларда бу элементларнинг оксидланиш даражаси 0 га тенг бўлади.

**Ер пўстлоғида тарқалганлиги.** Темир Ерда тарқалиш жиҳатидан кислород, кремний ва алюминийдан кейинда туради. Темир Ерда туғма ҳолда деярлик учрамайди; унинг асосий рудалари: **магнетит**  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$  ёки  $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ , **пирит**  $\text{FeS}_2$ , **арсенипирит**  $\text{FeAsS}$ . Кобальт ва никелнинг энг муҳим минераллари **кобальтин**  $\text{CoAs}$ , **кобальт ялтироғи**  $\text{CoAsS}$ , **миллерит**  $\text{NiS}$ , **мишьякли никель ялтироғи**  $\text{NiAs}_2$ ,  $\text{CoAs}_2$  ва бошқалар.

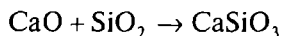
**Олиниши.** Лабораторияда темирни олиш учун унинг оксидини водород билан қайтарилади:



### ХII.6.2. Домна жараёни

Темир рудаларидан домна жараёни орқали чўян олинади. Бу жараёнда темирнинг кислородли рудалари эркин темирга қадар қайтарилади. Ҳосил бўлган темир таркибидаги кераксиз қўшимчалардан (фосфор ва олтингургуртдан) озод бўлиши билан бирга ортиқча углеродни ўзига қўшиб олади. Домна печида асосан икки жараён содир бўлади:

1. Руданинг кўмир ёки кокс билан қайтарилиши ва
2. Бекорчи жинсларни осон суюқланувчан бирикмалар (шлаклар) тариқасида ажралиб чиқиш жараёнлари содир бўлади. Домна печига руда ва кокс билан бирга **флюс** (оҳактош) ҳам солинади. Бекорчи жинслар (силикатлар) юқори температурада, оҳактошнинг парчаланишидан ҳосил бўлган оҳак билан реакцияга киришиб осон суюқланидиган бирикма (**шлак**)га айланади:

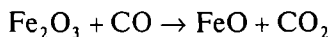
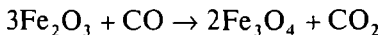


Суюқ ҳолатдаги шлак домна печининг пастки қисми орқали чиқариб ташланади. Домна печи бир неча йил давомида бетўхтов ишлайди.

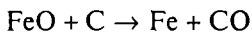
Ҳозирги замон домнасининг бўйи 30 метрга, энг кенг жойининг диаметри 7,5 метрга етади; домнанинг ич томони ўтга чидамли силикат гишт билан қопланган бўлади. Домнанинг сиртқи томонидан пўлат каркас тортилади. Руда, кокс ва оҳактошнинг **шихта** деб аталадиган аралаш-



маси печнинг юқори қисмидан домнага ағдарилади. Печнинг пастки қисмидан иссиқ ҳаво ёки жараённи тезлаштириш учун кислород берилади. Кўмир ёниб:  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$  мувозанат тенграмаси натижасида углерод(II) оксид ҳосил бўлади. Темир(III) оксид  $400^\circ\text{C}$  дан бошлаб  $\text{CO}$  таъсирида қайтарилади:



$500^\circ\text{C}$  дан юқорида темирнинг  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ва  $\text{FeO}$  таркибли оксидлари темирга қадар қайтарилади. Домнанинг юқори ҳароратли қисмида ( $900^\circ\text{C}$  да)  $\text{FeO}$  углерод билан реакцияга киришади:



Шу қисмда шихта таркибидаги кальций карбонат ва темир карбонат ҳам парчаланиб, шлак ҳосил бўла бошлайди. Домна печнинг энг кенг жойида температура  $1000^\circ\text{C}$  дан юқори бўлади. Бу температурада темир суюқлана бошлайди ва ўзига углеродни қўшиб олиб чўянга айланади. Унинг таркибида 2—4% углерод, 0,2—2,5% фосфор, 0,6—4% кремний, 0,2% га қадар олтингугурт бўлади. Чўян домна печнинг пастки қисмидан махсус қолипларга қуйилади ва шу қолипларда қотади.

Таркибида  $\text{C}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Mn}$  ларнинг миқдори кўпроқ бўлган чўян жуда катта махсус идишларга қуйилади ва пўлат ёки темир тайёрлаш учун юборилади. Машинасозлик деталлари, станокларнинг ускуналари ва шу каби бошқа буюмлар учун мўлжалланган **қуйма пўлатда**  $\text{C}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Si}$  ларнинг миқдори камроқ бўлиши керак.

Суюқ чўян тез совитилса, **оқ чўян** ҳосил бўлади, чунки қисқа вақт ичида чўян таркибидаги **цементит**  $\text{Fe}_3\text{C}$  парчаланмай қолади. Оқ чўян жуда қаттиқ, лекин мўрт бўлади. Агар суюқлантирилган чўян секин совутилса, **қуланг чўян** ҳосил бўлади.

**Чўяндан пўлат олиш.** Чўяндан пўлат олишнинг турли усуллари мавжуд. Улар: Бессемер ёки Томас усули ва Мартен-Сименс усулидир.

**Бессемер** усулида чўяндан пўлат олиш учун махсус конверторга жойланган суюқ чўян орқали ҳаво ёки кислород

билан бойитилган ҳаво оқими ўтказилади. Конверторнинг ичи силикат гишталар билан қопланган бўлади. Конвертор 20 минутча ишлаганидан кейин ундаги суюқ металлни қўйма қолипларга ағдарилади. Агар чўян таркибида анча миқдорда фосфор бўлса, бу фосфор Томас усули ёрдамида йўқотилади. Бунинг учун конверторнинг ички қопламаси доломитдан қилинади ва чўянни суюқлангириш жараёнида яна 15—20% оҳак қўшилади. Углерод ёниб бўлгандан кейин фосфор ёниб  $P_2O_5$  га айланади.  $P_2O_5$  конверторнинг қопламасидаги оҳак билан бирикиб томас-шлакка айланади.

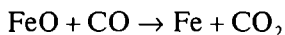
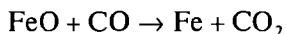
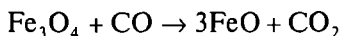
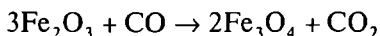
**Мартен-Сименс** усулида ўтхонали печ қўлланилиб, унинг ичида суюқ металл устида генератор газ ёниб туради. Печга ортиқроқ миқдорда кислород берилади, чунки чўяндаги углерод, кремний ва фосфорни оксидлаш учун кўп кислород зарур бўлади. Реакциялар махсус регенераторларда олиб борилади.

Юқори сифатли махсус пўлатлар ҳосил қилиш учун электр печлар (электр ёйли печ ва индукцион печ) дан фойдаланилади.

Тоза темир ҳосил қилиш учун пентакарбонил  $Fe(CO)_5$  ни ҳавосиз шароитда  $140^\circ C$  дан юқори ҳароратда қиздирилади, ёки  $FeCl_2$  эритмасини  $30^\circ C$  да электролиз қилишдан фойдаланилади.

Кўмир ёнганида  $CO$  ҳосил бўлади ( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ). Темир оксидлари  $CO$  ва  $C$  таъсирида қайтариледи.

Домна печида содир бўладиган жараёнларнинг босқичлари:



Темир домнанинг пастроқ ва иссиқроқ қисми — **распарга** тушишида кўмир (углерод)га тўйинади. Натижада чўян ҳосил бўлади. Чўян эриб, домнанинг паст қисмига тушади, шлаклар эса — суюқ ҳолатда чўяннинг юқори қисмига кўтариледи, улар чўянни оксидланишдан сақлайди. Домна печи улуксиз ишлайди. Агар домнага кислородга

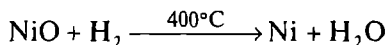
бойитилган ҳаво юборилса, чўян ҳосил бўлиши кўп мартаба тезлашади ва жараёни бажариш енгиллашади. Чўян таркибида 90—93% темир ва 2—4% углерод бўлади. Пўлат таркибида 0,3—1,7% углерод бўлади. Тоза юмшоқ темир таркибида эса углерод миқдори 0,3% дан кам бўлади. Оқ чўянда углероднинг ҳаммаси цементит  $Fe_3C$  шаклида бўлади, бундай чўян мўрт, шу сабабли кам ишлатилади. Ундан асосан пўлат тайёрланади. Кул ранг чўянда цементит ўрнида графит бўлади. Кулранг чўян машиналар, станоклар ва механизмлар тайёрлашда кенг ишлатилади. Чўяндан пўлат олинади. Бунинг учун чўянда бўлган қўшимчаларни (фосфор, олтингургурт ва ҳоказоларни) оксидлаш усулларидан фойдаланилади. МДХ да мартен ва Бессемер (конвертор) усуллари қўлланилади. Эндиликда чўяни эритиш учун электр печлардан фойдаланилади. Чўян болға билан урганда яссиланмайди, унда пластик деформация содир бўлмайди, лекин куйма буюмлар тайёрлашда чўян жуда ҳам қўл келади. Чўян пўлатдан анча арзон. Чўянда углерод миқдори 2,1% дан ортиқ бўлиши мумкин (4% гача).

**Лигирланган пўлат** — бошқа металллар (W, Mn, Ni, V, Cr, Mo) қўшилган сифатли пўлатдир.

Домнализ- металлургия ҳам мавжуд. У ҳам катта аҳамиятга эга.

**Кобальтни олиш.** Бунинг учун  $CoO$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$  ларни водород, углерод, углерод(II) оксид, метан, алюминий ва кремнийлар билан қиздириб қайтарилади. Яна  $Co_2(CO)_8$  ни парчалаш,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  нинг сувдаги эритмасини электролиз қилиш каби жараёнлардан фойдаланилади. Кўпинча тоза бўлмаган Со олинади, уни турли усуллар (зоналар бўйлаб қайта кристаллаш, юқори вакуумда қиздириб су-юқлантириш, электролиз ёрдамида рафинация қилиш) билан тозаланади.

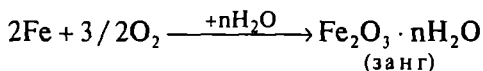
**Никелни олиш.** Никель олиш учун никель оксидларини водород, углерод(II) оксид, углерод, алюминий, кремний, бор ва бошқалар билан қайтарилади:



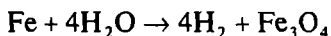
Натижада никель кукуни ҳосил бўлади. Никелни электролитик усулда ҳам олиш мумкин.

### ХII.6.3. Темир, кобальт ва никелнинг хоссалари

Темир, кобальт ва никель оддий модда ҳолатида қумшсимон оқ тусли, пластик ва мустаҳкам (пишиқ) металллардир. Мазкур металлларнинг механик хоссасига улар таркибида бўлган аралашмалар катта таъсир кўрсатади. Fe—Co—Ni қаторида чапдан ўнгга ўтган сари бу металлларнинг кимёвий активлиги камаё боради. Булардан никель оксидловчилар таъсирига қийин дучор бўладиган металл. Темир қуруқ ҳавода турғун, лекин нам ҳавода занглайди:



Темир сув буғи билан реакцияга киришганда водород ажратиб чиқаради:



Ниҳоятда тоза темир зангламайди. Чунончи, Ҳиндистонда (Дехли яқинида) тоза темирдан ясалган бўйи 10 метрли устун бор, у 3000 йилдан ортиқ вақт ичида (бу ерда иқлим рутубатли бўлса ҳам) зангламаган.

Кобальт ва никель сиртида оксид парда мавжуд бўлганлиги сабабли улар нам ҳавода зангламайди. Темир, кобальт ва никелга галогенлар қўшиб қиздирилса, FeГ<sub>3</sub>, СоГ<sub>2</sub>, NiГ<sub>2</sub> лар ҳосил бўлади. Темир, кобальт ва никеллар олтингургурт билан FeS, CoS, NiS ларни ҳосил қилади. Бу сульфидлар суюқ металлда эрийди ва металлда дарзлар ҳосил қилади. Натижада бу металлларнинг сифати ёмонлашади.

Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, FeS<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> суюқ ҳолдаги металллар таъсирида FeS, CoS ва NiS ларга айланадилар.

Фосфор, мишьяк, бор, углерод ва кремнийлар темир, кобальт ва никель билан бирикиб, фосфид, арсенид, борид, карбид ва силицидларни ҳосил қиладилар.

### ХII.6.4. Темир, кобальт ва никелнинг кислота ва ишқорларга муносабати

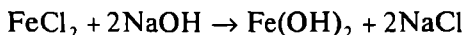
Хлорид ва суолтирилган сульфат кислоталар бу металлларни оксидлаб, FeCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CoSO<sub>4</sub>, NiCl<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub> ларга ўтказида. Концентрланган нитрат ва сульфат кислоталар ва зар суви темирни уч валентли, кобальт ва никелни икки валентли ҳолатга ўтазида. Ниҳоятда юқори кон-

центрациядаги нитрат кислота совуқда бу металлрни пасивлайди. Улар 600 °С да суюқлантирилган ишқорлар билан реакцияга киришади. Лекин ишқорларниг сувдаги эритмалари бу металларга таъсир этмайди.

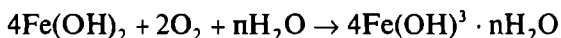
### **ХII.6.5. Темир, кобальт ва никелнинг кислородли бирикмалари**

Улар кислород билан  $\text{ЭО}$ ,  $\text{Э}_2\text{О}_3$  ва  $\text{Э}_3\text{О}_4$  (ёки  $\text{Э}_2\text{О}_3 \cdot \text{ЭО}$ ) таркибли оксидлар ҳосил қилади. Энг барқарорлари:  $\text{Fe}_2\text{О}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{О}_4$  лардир. Лекин  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ва  $\text{CoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  таркибли моддалари беқарор.

Темир(II) гидроксидни олиш учун 2 валентли темир тузларига ишқор эритмаси таъсир эттирилади:

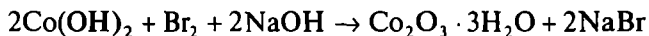


Темир(II) гидроксиди ҳавода оксидланиб зангга айланади:

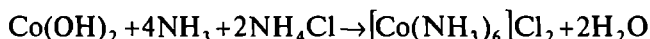


Темир(II) гидроксиди кислород, водород пероксид, хлор ва натрий гипохлорит таъсиридан ҳам оксидланиб темир(III) гидроксидга ўтади.

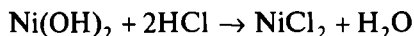
$\text{Co(OH)}_2$  икки хил модификацияда мавжуд,  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  — зангори чўкма, ва  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  — пушти рангли чўкма. Иккаласи ҳам сувда оз эрийди, лекин қайноқ концентранланган ишқорлар ва кислоталар билан реакцияга киришади. Оксидловчилар таъсиридан  $\text{Co(OH)}_2$  ишқорий муҳитда  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  га айланади:



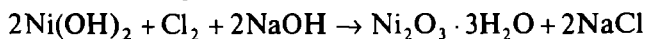
Аммиак билан комплекс бирикма ҳосил қилади:



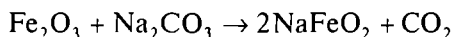
Никель(II) гидроксид  $\text{Ni(OH)}_2$  яшил чўкма, у қуйидаги реакцияларга киришади:



$\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$  ва  $\text{Co(OH)}_2$  ларга  $\text{H}_2\text{O}_2$  таъсир этмайди, лекин улар  $\text{Cl}_2$  таъсирида оксидланади:

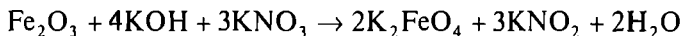
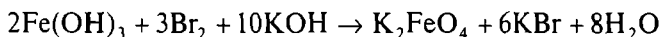


**Ферритлар.** Агар  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ни сода билан қиздириб суяқлантирилса, натрий феррит ҳосил бўлади:

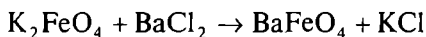


Ферритлар батамом гидролизланади:

**Ферратлар.** Агар  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [ёки  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ] ни ишқор ва оксидловчилар билан қиздириб суяқлантирилса эркин ҳолда олинмаган  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  нинг тузлари-ферратлар ҳосил бўлади:



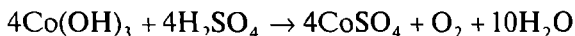
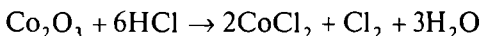
Улар ниҳоятда кучли оксидловчилар жумласига киради.  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  нинг сувдаги эритмасига  $\text{BaCl}_2$  таъсир этдирилса пўшти рангли  $\text{BaFeO}_4$  чўкмага тушади:



$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ни сувсизлантириб **феррит кислота**  $\text{HFeO}_2$  ҳосил қилинган:

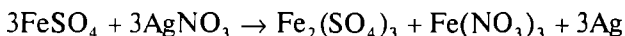
$\text{Co}_2\text{O}_3$  ва  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  лар қиздирилса,  $265^\circ\text{C}$  да  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ва  $300^\circ\text{C}$  да  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  ҳосил бўлади, яна қиздириш давом эттирилса,  $\text{NiO}$  ва  $\text{CoO}$  га айланади.

$\text{Co}(\text{III})$ ,  $\text{Ni}(\text{III})$  оксид ва гидроксидлар кислоталарни оксидлайди  $\left[ E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = 1,81 \text{ В} \right]$ :



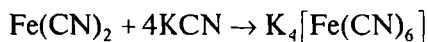
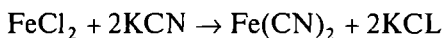
**Темир, кобальт ва никель тузлари.**  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  — оч-яшил рангли.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  — қизғиш рангли,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  — тўқ яшил рангли ионлардир.  $\text{FeSO}_4$  (сувсиз ҳолатда) — оқ тусли гигроскопик кукун.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — оч-яшил рангли туз, сульфат кислотали муҳитдагина бар-

қарор,  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$  бўлгани учун  $\text{FeSO}_4$  яхши қайтарувчидир. Масалан:

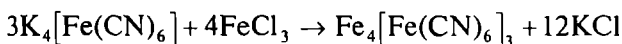


**Мор тузи**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — оч-яшил кристалл модда. Унинг таркибидаги аммоний сульфат  $\text{FeSO}_4$  ни оксидланишдан сақлаб туради.

Темир(II) цианид  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  — оқ чўкма. Унга мўл миқдорда  $\text{KCN}$  қўшилса, координацион тузга —  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [яъни калий гексацианотемир(II)га] айланади:

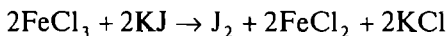


$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  сувда яхши эрийдиган туз, жуда заҳарли, у кислотали муҳитда тезда оксидланади.  $\text{FeCl}_3$  эритма билан  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  реакцияга киришиб **берлин сирини** ҳосил қилади. Бу жараён қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



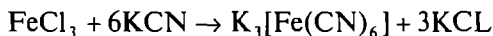
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  уч валентли темир иони учун реактив ҳисобланади.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  сувда оз эрийди. Уни концентрланган ишқорлар билан қайнатилганда  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ажралиб чиқади.

$\text{Fe}^{3+}$  катиони барқарор, у кучсиз оксидловчилар жумласига киради. Масалан,  $\text{FeCl}_3$  билан  $\text{KJ}$  ўртасида қуйидаги реакция кетади:

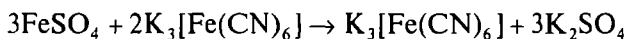


$\text{FeCl}_3$  билан  $\text{KBг}$  аралаштирилса,  $\text{KBг}$  оксидланмайди.  $\text{FeCl}_3$  га  $\text{KSCN}$  эритмаси қўшилса, қон каби қизил рангли  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  ҳосил бўлади.  $\text{Fe}(\text{III})$  тузлари ҳавода барқарор, лекин эритмада гидролизланади.

$\text{Fe}(\text{III})$ нинг комплекс бирикмаларидан  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (қизил қон тузи) алоҳида эътиборга эга. Унинг ҳосил бўлиш реакцияси:



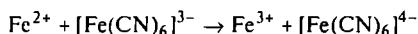
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  қизил-қовоқранг тусли жуда заҳарли кристалл модда, сувда яхши эрийди. Агар  $\text{Fe}(\text{II})$  тузлари эритмасига  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  эритмаси қўшилса, тўқ зангори тусли чўкма — **турнбуль зангориси**  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  — ҳосил бўлади:



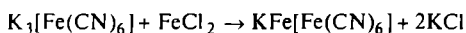
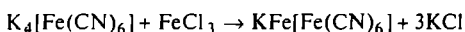
Қизил қон тузи темир(II) иони учун сифат реактиви ҳисобланади.

**Илова:** Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, Берлин сири ҳам, турнбуль зангориси ҳам — аслда бир хил таркибга эга;  $Fe^{2+}$  ва  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  ионлар бўлган икки эритма бир-бирига қўшилганида улар орасида реакция содир бўлади. Натижада  $Fe^{3+}$  ва  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ионлар ҳосил бўлади. Бу ерда комплекс бирикмаларда учрайдиган махсус изомерия ҳодисаси рўй беради.  $Fe^{2+}$  ва  $Fe^{3+}$  лар бир-бири билан жой алмаштиради. Кейинчалик олиб борилган текширишлар бу икки комплекс туз Берлин сири ва турнбуль зангориси аслда бир хил таркибга  $KFe[Fe(CN)_6]$  га эга эканлигини кўрсатади. Уларни қуйидаги икки формула шаклида ёзиш мумкин:  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  — Берлин сири ва  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  турнбуль зангориси.

Биринчи туз гексацианотемир(II) кислота  $H_4[Fe(CN)_6]$  нинг  $Fe^{2+}$  ли тузи. иккинчиси — гексацианотемир(III) кислотанинг  $Fe^{2+}$  ли тузи. Уларнинг ўзаро таъсир этишини ионли тенглама шаклида ёзиш мумкин

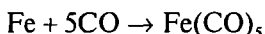


Аслида иккала модда ҳосил бўлиш реакция тенгламасини моддалар 1:1 моль нисбатда олинган деб қуйидагича ёзиш керак:



Рентген нурлари билан текшириш бу фикрнинг тўғрилигини тасдиқлади.

Темир, кобальт ва никеллар — координацион бирикмалар ҳосил қилишга қобил элементлардир (уларда координацион сон 6 га тенг. Никель, кобальтнинг аммиакатлари яхши ўрганилган). Бу металлларнинг **карбониллари**, масалан,  $Fe(CO)_5$  қуйидаги реакция ёрдамида олинади:



Карбониллар реакция актив ва заҳарли моддалар жумласига киради.  $Fe(CO)_5$  — **темир пентакарбонил** ёруғлик нурини синдиради, сувда эримайди, органик эритувчиларда эрийди.

Кобальт ва темирнинг координацион бирикмалари ажойиб физиологик аҳамиятга эга; проф. М. И. Азизов (1913—1987) бу координацион бирикмалардан турли дорилар ва ҳайвон озукаси учун қўшимчалар тайёрлаш соҳасида самарали натижаларга эришди.



Табиатда темирнинг тўртта, кобальтнинг битта ва никелнинг бешта барқарор изотопи бор. Кобальт даврий системанинг тоқ тартиб рақамли ( $Z = 27$ ) элементи бўлгани учун унинг фақат битта барқарор изотопи бор.

Кобальтнинг радиоактив изотопларидан  $^{60}\text{Co}$  алоҳида аҳамиятга эга. Унинг ярим емирилиш даври 5 йил. Бу изотоп ўзидан  $\gamma$ -нурлар чиқариши туфайли металлларнинг  $\gamma$ -дефектоскопиясида ва тиббиётда ишлатилади.

Темирнинг радиоактив изотопи  $^{55}\text{Fe}$  (ярим емирилиш даври 45,1 кун) домна, машина деталларининг ейилишини текширишда ишлатилади.

Темир, кобальт ва никель бир-бирига жуда ўхшаш элементлардир. Уларнинг уччаласи ҳам кул ранг металл бўлиб, рангдор ионли бирикмалар ҳосил қилади. Уларнинг кислород билан ҳосил қилган бирикмаларининг барқарорлиги  $\text{Fe—Co—Ni}$  қаторида чапдан ўнгга томон бир оз камайиб боради. Буларнинг учаласи ҳам олтингугурт билан барқарор бирикмалар ҳосил қилади. Уларнинг турли координацион бирикмалари маълум.

$\text{Fe—Co—Ni}$  қаторида чапдан ўнгга ўтганда  $3d$ -орбитал электронлар билан тўлиб борган сари  $d$ - электронлар кўпроқ жуфтлашади ( $\text{Fe}$  да 1 жуфт, кобальтда 2 жуфт ва никелда 3 жуфт). Шунга кўра, элементнинг оксидланиш даражаси  $\text{Fe—Co—Ni}$  қаторида камаяди; темирда оксидланиш даражасининг максимал қиймати +6 га, кобальтда фақат +3 га, никелда эса асосан +2 (ва баъзан +3) га қадар бўлади.  $\text{Co}$  ва  $\text{Ni}$  нинг +4 оксидланиш даражали ҳолатлари ниҳоятда беқарор. Координацион бирикмаларда бу элементларнинг координацион сонлари 4 ва 6 га тенг.

Бу элементларни стандарт электрод потенциалларининг манфий қийматлари темирдан никелга ўтганда камаяди,  $\text{Fe}^{2+}$  ва  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ва  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ва  $\text{Ni}^{3+}$  жуфтларининг стандарт оксидланиш потенциаллари мусбат қийматларга эга:

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,78 \text{ В}$$

$$E^{\circ}_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = +1,82 \text{ В}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}} = +1,20 \text{ В}$$

Шунга кўра,  $\text{Fe(II)}$  бирикмалари осонлик билан  $\text{Fe(III)}$  бирикмаларига ўтади.  $\text{Ni(II)}$  бирикмалари фақат кучли оксидловчилар таъсирида  $\text{Ni(III)}$  бирикмаларига айлана-

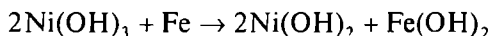
ди, кобальт, асосан, координацион бирикмаларда +3 га тенг оксидланиш даражасини намоён қилади.

Сууюқлантирилган темир, кобальт ва никелда водород эрийди. Уларнинг таркибини беқарор хусусиятга эга бўлган моддалар  $\text{FeH}_3$ ,  $\text{FeH}_2$  формулалари билан ифодалаш мумкин. Водороднинг эрувчанлиги температура ўзгариши билан кескин ўзгаради. Темир, кобальт ва никелда эриган водород бу металлларнинг техник хоссаларига салбий таъсир кўрсатади. Темирнинг гидридларини ҳосил қилиш учун  $\text{FeCl}_3$  ва  $\text{FeCl}_2$  ларнинг эфирдаги эритмаларига фенолмагний бромид таъсир эттирилади. Кобальт ва никель гидридлари  $\text{CoH}_2$ ,  $\text{NiH}_2$  ҳам худди шундай ҳосил қилинади.

Темир  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  оксидларини ҳосил қилади. Одатдаги шароитда  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ниҳоятда барқарор модда, қиздирилганда  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  га, юқори температурада  $\text{FeO}$  га айланади.

Кобальт ва никелнинг кислород билан оксидланиш тезлиги темирникидан кичик, улар ёнганда  $[\text{CoO}]$  ва  $\text{NiO}$  ҳосил бўлади. Кобальтнинг  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  оксидлари маълум; булардан энг барқарори  $\text{CoO}$  дир.

Никелнинг ҳам худди кобальт оксидлари каби ҳосиллари бор.  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  ни 300—400 °С қадар қиздирилганда парчаланиб аввал,  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  га, сўнгра  $\text{NiO}$  га айланади.  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  ва  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  кучли оксидловчи бўлганлиги учун ишқорли аккумуляторларда ишлатилади. Аккумулятор зарядланганда унинг анодида  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  ҳосил бўлади; аккумулятор ишлаган (разрядланиш) вақтида  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  қайтарилиб  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  га айланади:



Аккумулятор зарядланаётганда охириги реакция тескари йўналишда боради.

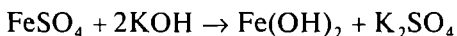
Бу аккумуляторда манфий электрод (анод) сифатида тифизланган темир кукуни, мусбат электрод (катод) сифатида эса никель гидроксид хизмат қилади. Электролит сифатида  $\text{KOH}$  нинг 30% ли эритмаси ишлатилди. Бу аккумулятор қўрғошинли аккумулятордан анча енгил ва чидамлидир.

Темир, кобальт ва никеллар оксидларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари қуйидаги қийматларга эга:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{FeO}}^{\circ} &= -264,8 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}, & \Delta H_{\text{CoO}}^{\circ} &= -239,3 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ \Delta H_{\text{NiO}}^{\circ} &= -239,7 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1} & \Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} &= -829,2 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ \Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ} &= 1117 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1} & \Delta H_{\text{Co}_3\text{O}_4}^{\circ} &= -879 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

Темир, кобальт ва никель оксидлари водород таъсирида қайтарилиб, металларга айланади.

Fe, Co ва Ni нинг  $\text{Me}(\text{OH})_2$  ва  $\text{Me}(\text{OH})_3$  таркибли гидроксидларини ҳосил қилиш учун аини металл тузлари эритмасига ишқор ҳамда оксидловчилар таъсир қилиш керак, масалан:



Темир, кобальт ва никель гидроксидлари сувда эрмайди, буларнинг ҳар қайсиси ўзига хос рангга эга; баъзилари амфотер хоссалари намоён қилади; масалан,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  — рангсиз модда бўлиб, асос хусусиятига  $\text{Co}(\text{OH})_2$  — пушти 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  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  (феррат кислота эркин ҳолда олинмаган, лекин унинг тузлари, масалан,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{BaFeO}_4$  ва ҳоказолар) олинган.

### ХII.6.6. Темир, кобальт ва никель галогенидлари

Бу элементлар қиздирилганда (сув буғи 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  $\text{CoF}_3$  ҳосил қилади.

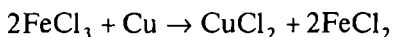
Темир, кобальт ва никель галогенидлари учувчан моддалардир. Улар сув билан кристаллгидрат ҳосил қилади, масалан,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  лар.

ХII.23-жадвалда темир, кобальт ва никель галогенидларининг формулалари, зичликлари ва ранглари келтирилган.

## Темир, кобальт ва никель галогенидларининг баъзи хоссалари

Fe	Co	Ni
FeF <sub>3</sub> — яшил d = 3,18 г·см <sup>-3</sup>	CoF <sub>3</sub> — қўнғир d = 3,88 г·см <sup>-3</sup>	—
FeCl <sub>2</sub> — қўнғир	—	—
FeBr <sub>3</sub> — қора		
FeF <sub>2</sub> — рангсиз d = 4,02 г·см <sup>-3</sup>	CoF <sub>2</sub> — пушти d = 4,55 г·см <sup>-3</sup>	NiF <sub>2</sub> — яшил d = 4,63 г·см <sup>-3</sup>
FeCl <sub>2</sub> — рангсиз d = 2,98 г·см <sup>-3</sup>	CoCl <sub>2</sub> — кўк d = 3,35 г·см <sup>-3</sup>	NiCl <sub>2</sub> — сариқ d = 3,55 г·см <sup>-3</sup>
FeBr <sub>2</sub> — сариқ d = 4,63 г·см <sup>-3</sup>	CoBr <sub>2</sub> — яшил d = 4,91 г·см <sup>-3</sup>	NiBr <sub>2</sub> — сариқ d = 4,64 г·см <sup>-3</sup>
FeJ <sub>2</sub> — яшил d = 5,31 г·см <sup>-3</sup>	CoJ <sub>2</sub> — қора d = 5,68 г·см <sup>-3</sup>	NiJ <sub>2</sub> — қора d = 5,83 г·см <sup>-3</sup>

MeCl<sub>2</sub> ларда қайтарувчи хоссалар, MeCl<sub>3</sub> ларда эса оксидловчи хоссалар устунроқ бўлади. FeCl<sub>2</sub> мисни оксидлай олади:



Кобальт ва никель галогенидлар асосли тузлар ҳосил қилади [масалан, Ni(OH)Cl].

Темир, кобальт ва никель галогенидлар ишқорий металлларнинг галогенидлари билан қўшалок тузлар ва координацион бирикмалар ҳосил қилади, масалан, K<sub>2</sub>[FeF<sub>4</sub>], K<sub>3</sub>[CoF<sub>6</sub>], K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].

## XII.6.7. Темир, кобальт ва никель нитридлари

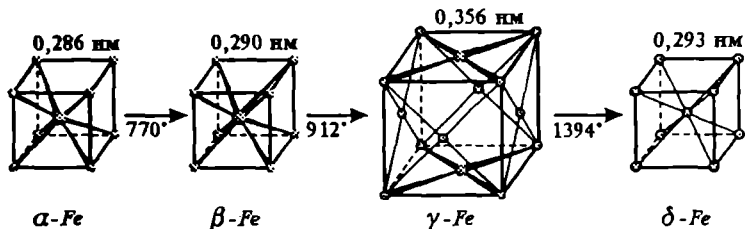
Темир, кобальт ва никеллар нитридлари унчалик барқарор эмас. Булардан энг барқарори темир нитридлари, кобальт ва никель нитридлари беқарор эндотермик бирикмалардир. Улар IV, V ва VI группалар ёнаки группача элементлари нитридларига қараганда анча беқарор, лекин бунга қарамасдан темир нитридлар пўлатни термик ишлашда муҳим вазифани бажаради. Масалан, қиздирилиб азотга тўйинтирилган пўлат коррозияга чидамли, қаттиқ ва ишқаланганда кам едириладиган бўлиб қолади. Пўлатни азот билан тўйинтириш жараёнини парчаланаятган аммиакли муҳитда олиб борилади. Аммиакнинг парчаланишидан ҳосил бўлаётган водород пўлат сиртини тозалаб азотнинг металл ичига-мустаҳкам ўрнашишини таъминлайди.

Агар пўлат таркибида титан, ванадий, хром ва марганец бўлса бундай пўлатни азотга тўйинтириш осон бўлади, чунки бу металллар азот билан яхши бирикади. Улар темирнинг азотга тўйинишини таъминлайди.

Темир азидлари  $Fe_3N$  ва  $Fe_2N$  ниҳоятда қаттиқ моддалар бўлиб, темир билан аммиак ўртасидаги реакция натижасида ҳосил бўлади.

### ХII.6.8. Темир, кобальт ва никель карбидлари

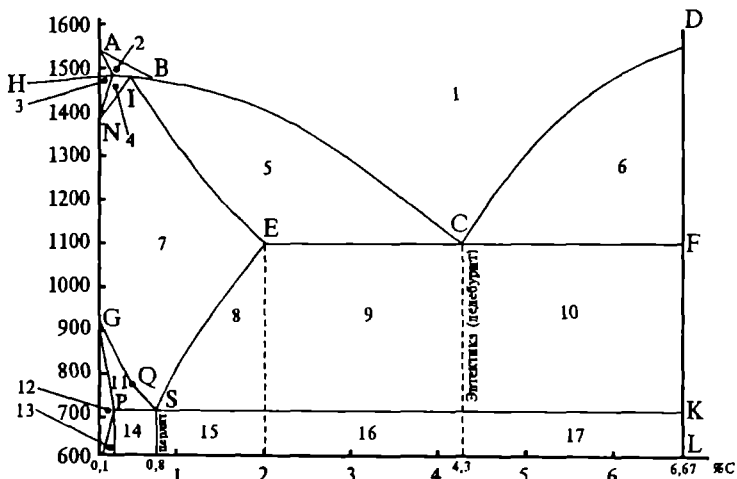
Улар қуйидагилар —  $Fe_3C$ ,  $Co_3C$ ,  $Ni_3C$ . Булардан  $Fe_3C$  — **цементит**, у чўян ва пўлатнинг таркибий қисмини ташкил қилади. Умуман, бу уч элемент карбидлари металл карбидлар жумласига киради. Темирнинг иккита карбиди бор; бири  $Fe_3C$  ва иккинчиси  $Fe_2C$ .  $Fe_2C$  беқарор модда, у тезда парчаланиб  $Fe_3C$  га айланади.  $Fe_3C$  пўлат таркибига киради. У ромбик системада кристалланади,  $1650^\circ C$  да суюқланади, ниҳоятда (олмос билан корунд оралиғида) қаттиқ, зичлиги  $7,4 \text{ г см}^{-3}$ , жуда мўрт.



ХII.4-расм. Темирнинг полиморф шакли кўринишлари.

Тоза ҳолдаги темир икки хил кристалл  $\alpha$ -Fe (**феррит**) ҳажмий марказлашган куб панжара ва  $\gamma$ -Fe (**аустенит**) ён томонлари марказлашган куб панжара тузилишига эга бўлади (ХII.4-расм).  $\beta$ -Fe икки температура  $769^\circ$ — $1400^\circ C$  оралиғида барқарор;  $769^\circ C$  дан пастда  $\alpha$ -темир турғун.  $1400^\circ C$  дан юқорида  $\beta$ -темир  $\delta$ -темирга айланади. Бу шакл  $\gamma$ -кўринишидаги темирнинг кристалл панжарасидаги атомлар оралиғидаги бўшлиқ  $\alpha$ -Fe никидан 1,5 марта қатта (0,102 нм) бўлиши сабабли  $\gamma$ -Fe да углероднинг эрувчанлиги  $\alpha$ -Fe никидан ( $\sim 0,04\%$ ) анча яхши ва унинг максимал қиймати 2% га етади ( $1130^\circ C$  да). Қуйида келтирилган темир-углерод системасидаги мувозанат темир ва унинг карбиди — цементит  $Fe_3C$  орасида мавжуд бўладиган ўзгаришларни акс эттиради.

Қора металлургияда темир ва унинг қотишмалари асосий ва муҳим ҳолатни эгаллайди, шу сабабли темирнинг углерод билан ҳосил қилган системасини қисқача кўриб ўтаемиз. Темир оксидларини карботермик қайтарилиши жараёнида тоза темир ҳосил бўлмасдан,  $Fe+C$  дан ташкил топган мураккаб система юзага келади.



ХII.5-расм. Fe — C системанинг ҳолат диаграммаси.

Бу диаграммада темирга энг кўпи бўлиб 6,7% углерод қўшилган ҳолатлар келтирилган. Темирга углерод қўшиб борилганда темирнинг суyoқланиш температураси А нўқтадан В орқали С гача (4,3% С) пасайиб боради, углерод миқдори ортиши билан яна D нўқта (1539°C) гача кўтарилади. С нўқтадаги ҳолат **эвтектик қотишмага** тўғри келади (таркибида 4,3% С ва 95,7% Fe). Қотишмадаги углерод миқдори 4,3% дан кам бўлган суyoқ қотишма совитилганда ҳосил бўлган қотишмани углероднинг  $\gamma$ -темирдаги эритмаси **аустенит** деб аталган. Бу фаза углерод миқдори 1,7% гача давом этади, оралиқ ҳолатларда (4,3—1,7% лар орасида) аустенит билан **ледебурит** аралашмаси мавжуд. Аустенит температура пасайишида G ва S нўқталар чегарасида **феррит** ва **перлит** аралашмасига G нўқтага яқин соҳада  $\beta$ -Fe  $\rightarrow$   $\gamma$ -Fe, D нўқтага яқинлашган (768°C да) ҳолда  $\alpha$ -Fe  $\rightarrow$   $\beta$ -Fe айланади. Эвтектоид (S-нўқтада) қотишма системасида темирнинг учта полиморф  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe ва  $\delta$ -модификациялари мавжуд ( $\alpha$ - ва  $\beta$ -ўтишлар иссиқлик эффекти билан боғланмаган туфайли диаграммада акс эттирилмайди). Темир углерод билан сингдирилган қаттиқ эритмалар ҳосил қилади.

Углероднинг масса улуши тахминан 4% га етганда аустенитга **цементит** (Fe<sub>3</sub>C) аралашган эвтектика ҳосил бўлади. Суyoқланма совутилганда бу фаза аустенит билан графит аралашмасидан ташкил топган эвтектика кристалларига ажралади.

Таркибидаги углерод миқдори 1,7% дан кам бўлган суyoқ қотишма қотганида фақат аустенит чўқади; таркибидаги углерод миқдори 1,7% дан ортиқ бўлган суyoқ қотишма совитилганида эса аустенит билан бир қаторда ледебурит ҳам кристалланади. Лекин аустенит юқори ҳароратдагина барқарор бўлиб қотишма аста-секин совитилганда аустенит G ва S (—780 °C) нўқталар орасида феррит ва перлит аралашмасига айланади. (С —  $\beta$ -темирнинг  $\gamma$ -темирга айланиш нўқтаси, Q —  $\alpha$ -темирнинг

—  $\beta$ -темирга айланиш нуқтасидир). Бу вақтда оралиқ маҳсулот — **мар-тенсит** ҳосил бўлади; у ниҳоятда қаттиқ модда.

Цементит  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  да бир қисм углерод (графит)ни ажратиб парчаланadi. Оддий шароитда бу карбид кучсиз ферромагнит хоссага эга, лекин  $1217\text{ }^\circ\text{C}$  дан юқори температурада бу хусусият йўқолади. Тоза темирга углерод қўшиб борилса, аралашманинг суюқланиш температураси  $1130\text{ }^\circ\text{C}$  гача пасаяди (диаграммада С нуқта). Бу нуқтани эвтектик нуқта деб аталади, у  $4,3\%$  углерод тутган ҳолатга мос келади. Бу системага яна углерод қўшилса ликвидус чизиғи Д нуқтгача ( $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ) кўтарилади ( $\sim 6,67\%$  С). Диаграммада ликвидус эгриси ABCD, солидус эгриси ANIECF чизиқлар билан чекланган. Д Нуқта  $\text{Fe}_3\text{C}$ нинг суюқланиш температурасига мос келади. Системадаги углерод миқдори  $2\%$  дан ортганда ликвидус  $\rightarrow \gamma - \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$  (ECF —  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  га тўғри келадиган горизонталь чизиқ) схемаси асосида эвтектик аралашма — аустенитнинг цементит билан аралашмаси (ледебурит) кристаллга тушади. Темирдаги углерод миқдори  $0,64\%$  дан ошганда  $723\text{ }^\circ\text{C}$  да (PSK горизонталь чизиғи) схемаси  $\gamma - \text{Fe} \rightarrow \alpha - \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$  бўлган **эвтектоид** (эвтектикага хос бўлган ўзгариш суюқ фазада эмас, балки қаттиқ қотишмада содир бўладиган жараён) парчаланиш юз бериши сабабли феррит билан цементит аралашмаси **перлит** ҳосил бўлади. S нуқта  $0,8\%$  углерод тутган эвтектоид таркибига тўғри келади. Бу нуқтадан чап (эвтектоиддан олдинги) томонда перлитдан ташқари ортиқча миқдорда феррит, ўнг (эвтектоиддан кейинги) томонда эса ( $\sim 2\%$  углерод) перлитдан ташқари цементит мавжуд бўлган ҳолатларга тўғри келади. Диаграммада келтирилган бирламчи (кристалланиш давомида ҳосил бўлган), иккиламчи (ўта тўйинган аустенитдан ҳосил бўлган) ва учламчи (ўта тўйинган ферритдан ҳосил бўлган) цементитлар соҳалари келтирилган. Қуйида темирга қўшилган углерод миқдорига қараб (пўлат ва чўянлар) суюқламани уй температурасига қадар совутилганда пайдо бўладиган структур қисмлар келтирилган:

Углероднинг фоиз миқдори	Структуралар
1. 0—0,01	Феррит: $\alpha\text{-Fe(C)}$ —темирдаги углероднинг қаттиқ эритмаси
2. 0,01—0,03	Феррит ва 3 ламчи цементит: $\alpha - \text{Fe(C)}$ феррит + $\text{Fe}_3\text{C}_{III}$ 3 ламчи цементит
3. 0,03—0,3	Феррит, 3 ламчи цементит ва перлит: $\alpha - \text{Fe(C)}$ феррит + $\text{Fe}_3\text{C}_{III}$ 3 ламчи цементит + $[\alpha - \text{Fe(C)} + \alpha - \text{Fe}_3\text{C}]$ перлитнинг феррити перлитнинг цементити перлит

4.	.8—2,0	2 ламчи цементит ва перлит: $Fe_3C_{II} + [\alpha - Fe(C) + \alpha - Fe_3C]$ 2 ламчи цементит      иерлитнинг феррити      перлитнинг цементити перлит
5.	2,0—4,3	Перлит, 2 ламчи цементит ва ледебурит: $[\alpha - Fe(C) + Fe_3C] + Fe_3C_{II} + \{[\alpha - Fe(C) + \alpha - Fe_3C] + Fe_3C\}$ перлит      2 ламчи цементит      аустенитнинг парчаланмиш маҳсулоти-перлит      эвтектика цементит аустенитнинг парчаланмиш маҳсулоти      Ледебурит
6.	4,3—6,67	1 ламчи цементит ва ледебурит: $Fe_3C_I - \{[\alpha - Fe(C) + Fe_3C] + Fe_3C\}$ 1 ламчи цементит      аустенитнинг парчаланмиш маҳсулоти-перлит      эвтектика цементити Ледебурит

1—4— углеродли пўлатлар, 5 — эвтектикагача бўлган чўянлар, 6 — эвтектикадан кейинги чўянлар.

Юқори температурадаги пўлатни кескин совутилганда — **тобланиш** жараёнида аустенит ва перлит ҳосил қилиб парчаланишга улгурмайди ва углеродга нисбатан ўта тўйинган  $\alpha$ -Fe мартенсит) ҳосил бўлади. Углерод миқдори < 2% C бўлган қотишмаларни **чўян** деб номланади. Қотишмаларни тез ёки секин совутиш натижасида кузатиладиган жараёнларнинг таъсирига қараб **оқ чўян** (аустенит + цементит) ва **кул ранг чўян** (аустенит графит) ларни ажратилади. Паст температурада аустенит структурасини сақлаб қолиш мақсадида пўлатни тоблаш жараёнини амалга оширишдан кенг фойдаланилади.

Айтиб ўтилган Fe—C системасига оз миқдорда қўшилган бошқа легирувчи металллар ҳолат диаграммасининг умумий хусусиятига таъсир қилмайди; қўшилган металллар баъзи структураларни турғунлаштиради. бошқаларни эса емиради. Агар пўлат таркибига ванадий, хром, вольфрам қўшилса, аустенит структураси турғунлашади, яъни пўлатнинг қаттиқлиги ва едирилишга қаршилиги кучаяди. Бу шароитда тасодифан қўшилиб қолган цементит бошқа қўшилган металлларнинг карбидларини ҳосил қилишда қатнашади ва ўзи парчаланadi.

Оқ чўянларга оралик d-металларда электрони кам бўлган металллар қўшилса, цементит парчаланмиш қотишма кристаллари оралиғида графит қатламлари пайдо бўлади, бу эса пўлатни зарбага чидамлилигини орттиради. Хром ва никель қўшилган қотишмаларда аустенит соҳаси кенгайди ва структура мустаҳкамлашади, пўлатнинг коррозия турғунлигини (занғламас пўлат) оширади, чунки гомоген системаларда коррозия емирилиш жуда суст амалга ошади.

Кобальт, темир ва никель карбид ( $Co_3C$ ,  $Fe_3C$ ,  $Ni_3C$ ) ларининг баъзи хоссалари XII.14-жадвалда келтирилган.



### ХII.6.9. Темир, кобальт ва никель сульфидлари ва фосфидлари

Темир, кобальт ва никель таркибида олтингургурт ва фосфорнинг бўлиши металл сифатини кескин пасайтиради. Пўлатда олтингургурт ва фосфорнинг бўлиши пўлатнинг механик хоссаларига салбий таъсир кўрсатади. Шунинг учун пўлатни олтингургурт ва фосфордан яхши тозаланади.

Темир, кобальт ва никелнинг қуйидаги сульфид ва фосфидлари маълум:  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{Ni}_9\text{S}_8$ ,  $\text{FeP}$ ,  $\text{FeP}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Co}_3\text{P}$ ,  $\text{Ni}_3\text{P}$ .

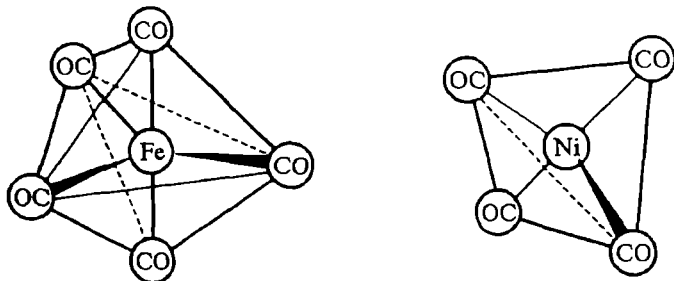
ХII.14-жадвал

Темир, кобальт ва никель карбидларининг баъзи хоссалари.

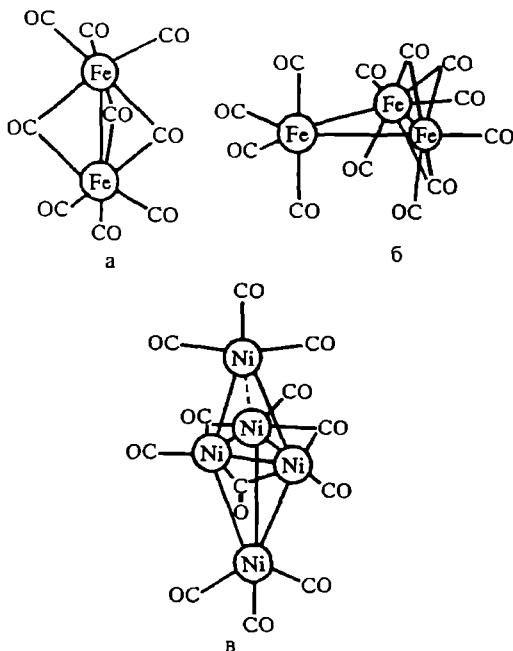
Модда	Зичлиги, г см <sup>-3</sup>	Суюқланиш температураси	Ҳосил бўлиш энтальпияси, $\Delta H_f^\circ$ , кЖ / моль
$\text{Fe}_3\text{C}$	7,69	1650	28
$\text{Co}_3\text{C}$	8,07	2300	41,84
$\text{Ni}_3\text{C}$	7,67	2100	38,5

### ХII.6.10. Темир, кобальт ва никель карбониллари, уларнинг $\pi$ -комплекслари

Темир, кобальт ва никеллар углерод(II) оксид билан бир неча бирикма ҳосил қилади. Бу бирикмалар кукун ҳолидаги металлларга юқори босим остида углерод(II) оксид таъсир эттирилишидан ҳосил бўлади. Никель карбонил  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  одатдаги температура ва босимда ҳосил бўлади.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  эса юқори температура ва катта босимда вужудга



ХII.6-расм.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ва  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ларнинг тузилиши.



ХII.7-расм.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (а),  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (б) ва  $\{\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}\}^{2-}$  карбонилларнинг тузилиши.

келади.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  25—30 минг кПа босимда ва 120-200°C да ҳосил бўлади.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ва  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  жуда заҳарли суюқликлар. Бошқа карбониллар, масалан,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  қиздирилганда парчаланадиган кристалл моддалардир.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  молекуласининг тузилиши учбурчакли пирамида бўлиб,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  тетраэдрик тузилишга эга (ХII.6-расм).

ХII.7-расмда 2, 3 ва 5 марказли карбониллар тузилиши кўрсатилган. Барча карбониллар диамагнит моддалар бўлиб, молекуляр тузилишга эга.

Металл карбониллар ҳосил бўлишини валент боғланишлар назарияси асосида тушунтириш мумкин: металлнинг оксидланиш даражаси ноллигича қолади, лекин металл атомида электронлар қайта жойланиб, металлнинг электрон орбиталларидаги тоқ электронларнинг бир қисми (ёки ҳаммаси) жуфтлашади. Натижада гибридланган орбиталлар вужудга келади. Бу бўш орбиталларнинг ҳар бирига биттадан СО молекуласи келиб жойланади, чунки ҳар қайси СО молекуласида бир жуфт эркин электронлар

бордир. Масалан, темир карбонил ҳосил бўлишида темир атомининг  $3d^64s^2$  орбиталларидаги саккизта электрон  $3d^8$  бўлиб жуфтлашади ва битта  $d$ -, битта  $s$ - ва учта  $p$ - орбитал гибридланиб, ҳар бири тенг энергетик қийматга эга бўлган бешта гибрид орбитал ҳосил қилади; бу бешта орбиталга бешта  $CO$  тўғри келади ва  $Fe(CO)_5$  ҳосил бўлади. Никель карбонил ҳосил бўлишида  $sp^3$ -гибридланиш рўй беради. Хром карбонил  $Cr(CO)_6$   $d^2sp^3$ -гибридланиш ҳисобига ҳосил бўлади.

Темир, никель ва хром карбонилларида тоқ электронлар бўлмагани сабабли, улар диамагнит хоссалар намоён қилади.  $Fe(CO)_5$ , яъни темир пентакарбонил ёруғлик нури-ни кучли синдирадиган, сувда эримайдиган, органик эритувчилар(бензол, бензин, эфир)да яхши эрийдиган суюқлик, мотор ёқилғиларга антидетанатор сифатида қўшилади;  $Fe(CO)_5$  қиздирилганда парчаланади, шунинг учун тоза темир олишда унинг парчаланишидан фойдаланилади.

$Ni(CO)_4$  — никель тетракарбонил заҳарли суюқлик, у  $200\text{ }^\circ C$  да парчаланиб, никель кўзгусини ҳосил қилади. Нитрат кислота билан реакцияга киришади. Барча карбониллар туркуми орасида энг муҳимлари  $Fe(CO)_5$ ,  $Co_2(CO)_8$  ва  $Ni(CO)_4$  ҳисобланади. **Темир ва никель** карбониллар одатдаги босим ва  $20\text{—}60\text{ }^\circ C$  температурада темир ва никель кукунларига  $CO$  юбориб туриш натижасида ҳосил бўлади. Кобальт карбонилини ҳосил қилиш учун  $150\text{—}200\text{ }^\circ C$  температура ва  $2 \cdot 10^7\text{—}3 \cdot 10^7$  Па босим шароити яратилиши керак.  $Co_2(CO)_8$ ,  $Fe_2(CO)_9$  ва  $Fe_3(CO)_{12}$  — кислоталар типидеги бирикмалар бўлиб, уларда металл-металл боғланиш мавжуддир.

Темир, кобальт ва никель карбонилларининг суюқланиш ва қайнаш температураларини келтирамиз:

	$Fe(CO)_5$ ,	$Fe_2(CO)_9$ ,	$Fe_3(CO)_{12}$ ,	$Co_2(CO)_8$ ,	$Ni(CO)_4$
$t_{\text{суюқ.}}$ , $^\circ C$	—20	105	100	51	—19,3
$t_{\text{қайн.}}$ , $^\circ C$	100	—	—	60	43

парчалан.

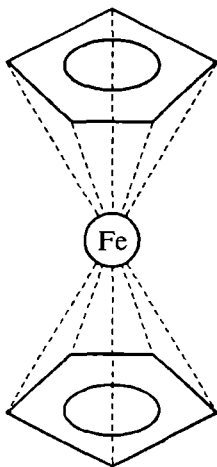
Барча карбониллар қиздирилганида металл ва  $CO$  га парчаланади, бундан фойдаланиб тоза металл ҳосил қилинади.

$Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Mn$ ,  $Cr$ ,  $Y$ ,  $Ti$ ,  $Ru$ ,  $Th$  ва  $Os$  каби  $d$ -элементлар циклопентадиен  $C_5H_6$  билан  $\pi$ -комплекслар ҳосил қилади. Буни амалга ошириш учун шу металлларга ёки улар-

нинг карбонилларига циклопентадиен таъсир эттирилади. Натижада  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ —ферроцен,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6)_2$ —никлоцен ва бошқа металлценлар ҳосил бўлади. Ўзбекистон фанлар академиясининг мухбир аъзоси А. Султонов (1913—1992) *d*-элементлар ценларидан янги органик бирикмалар ҳосил қилишда катализатор сифатида фойдаланиш мумкинлигини кўрсатди.

*d*-элементларнинг циклопентадиен билан ҳосил қилган координацион бирикмалари (шунингдек, дибензолхром  $\text{St}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  каби моддалар текширилганида улар худди «икки бўлак нон орасига олинган пишлоқ» каби тузилганлиги, яъни ўртада металл атоми, икки чеккада иккита  $\text{C}_5\text{H}_5$  радикали жойлашганлиги маълум бўлди (XII.8-расм). Ферроцен  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  молекуласининг ташқи қаватида 18 та электрон бўлади. Уларнинг 8 таси темирники ва 10 таси иккита  $\text{C}_5\text{H}_5$  радикалиникидир. Иккита  $\text{C}_5\text{H}_5$  радикали ўзининг 10 та *p*-электрони ҳисобига координацион боғланиш ҳосил қилади. Шунинг учун, оралиқ металлларнинг сандвич структурали бирикмалари  **$\pi$ -комплекслар** жумласига киради.

Ферроцен  $171^\circ\text{C}$  да суюқланадиган,  $249^\circ\text{C}$  да қайнайдиган сариқ рангли кристалл модда,  $400^\circ\text{C}$  га яқин температурада емирила бошлайди.



XII.8-расм. Ферроцен молекуласининг тузилиши.

## ХII.6.11. Темир кобальт ва никелнинг энг муҳим хоссалари

Тоза темир оқ тусли ялтироқ металл. Унинг Моос шкаласидаи қаттиқлиги унча юқори эмас (4,5 га тенг). Темир тўрт аллотропик шакл ўзгаришга эга ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\alpha'$ -, ва  $\delta$ -темир).  $\alpha$ -темир  $769^\circ\text{C}$  га қадар мавжуд, ферромагнит хоссага эга. Моддаларнинг ферромагнит хоссасини йўқотиш температураси *Кюри нуқтаси* деб аталади. Бинобарин, темирнинг Кюри нуқтаси  $769^\circ\text{C}$  га тенг. Температура  $769^\circ\text{C}$  дан  $1400^\circ\text{C}$  гача мавжуд бўлган темир модификацияси  $\beta$ -темир деб аталади.  $\alpha$ -темир  $\beta$ -темирга ўтганида унинг кристалл структураси деярлик ўзгармайди, у ҳажмий марказлашган куб шаклида қолаверади.  $1400^\circ\text{C}$  да  $\beta$ -темир  $\gamma$ -темирга ўтади; ҳажмий марказлашган куб ёнлари марказлашган куб структурага айланади. Лекин металл парамагнитлигини йўқотмайди.  $1401^\circ\text{C}$  да полиморф ўзгариш содир бўлиб,  $\gamma$ -темир  $\delta$ -темирга айланади.  $\delta$ -темир  $1539^\circ\text{C}$  гача барқарор бўлиб, шу температурада суюқланади. Темир электр токини яхши ўтказади.

Темир ўртача кимёвий активлик намоён қилади. Қуруқ ҳавода (одатдаги температурада) темир пассив элемент, лекин нам ҳавода тез оксидланиб, занглайди. Қиздирилганда (айниқса кукун ҳолатда) деярли барча металлмаслар билан реакцияга киришади. Бундай реакциялар натижасида тузлар (масалан,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ), металлсимон моддалар (масалан,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}^2\text{N}$ ) ва қаттиқ эритмалар (масалан,  $\text{Fe}$  билан  $\text{C}$ ,  $\text{Fe}$  билан  $\text{Si}$ ,  $\text{Fe}$  билан  $\text{N}$ ,  $\text{Fe}$  билан  $\text{P}$ ,  $\text{Fe}$  билан  $\text{V}$  ларнинг ўзаро қаттиқ эритмалари) ҳосил бўлади.

Темирнинг стандарт электрод потенциали манфий қийматли ( $E^\circ = -0,44 \text{ В}$ ) бўлгани учун у суюлтирилган кислоталар билан реакцияга киришиб, водородни сиқиб чиқариб,  $\text{Fe(II)}$  тузларини ҳосил қилади. Концентрланган нитрат кислотада темир пассивланади. Темир ишқор билан одатдаги шароитда реакцияга киришмайди.

**Биологик аҳамияти.** Темир ҳаёт учун керакли элемент. У қондаги **гемоглобин** таркибига киради; гемоглобин ксилородни ўпкадан тўқималарга олиб борувчи моддадир. Тўқималарда оксидловчи-қайтарувчи фермент вазифаларини бажарадиган моддалар таркибида ҳам темир бўлади. Цитохром ва нафас ферментининг қайтарилган шаклида икки валентли темир бўлиб, уларнинг оксидланган шак-

лида уч валентли темир мавжуд. Кобальт инсон ва ҳайвонлар организмда борадиган модда алмашинуви учун жуда зарур элементдир. Темирнинг  $^{59}\text{Fe}$  радиоактив изотопи табобатда қўлланилади.

**Кобальт** эркин ҳолатда ялтироқ оқиш-кул ранг металл. У темирга қараганда анча қаттиқ ва мўрт.

Кобальтнинг иккита аллотропик шакл ўзгариши маълум. Одатдаги шароитда  $417^\circ\text{C}$  гача  $\alpha$ -кобальт барқарор: у гексагональ панжарада кристалланади.  $417^\circ\text{C}$  дан юқорида  $\alpha$ -кобальт  $\beta$ -кобальтга айланади,  $\beta$ -кобальт ёқлари марказлашган куб структурага эга.  $\beta$ -кобальт  $1495^\circ\text{C}$  гача барқарор бўлиб,  $1495^\circ\text{C}$  да суюқланади. Кобальт ферромагнит модда.

Кобальтнинг кимёвий активлиги темирникидан бир оз кам. У одатдаги шароитда барқарор, фақат  $300^\circ\text{C}$  дан юқорида кислород билан реакцияга киришиб оксидланади. Кобальт қиздирилганда деярли барча металлмаслар билан бириқади. Худди темир сингари металлмаслар билан қаттиқ эритмалар (масалан,  $\text{Co}$  билан  $\text{V}$ ,  $\text{Co}$  билан  $\text{C}$  орасида), металлсимон моддалар (масалан,  $\text{Co}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_2\text{V}$ ,  $\text{CoV}$ ,  $\text{Co}_2\text{N}$ ), тузлар (масалан,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{CoS}$ ) ва оксидлар ҳосил қилади.

Кобальт кислоталар билан темирдан кўра сустроқ реакцияга киришади, ишқорларда эримайди. Кобальт бошқа металллар билан қаттиқ эритмалар, интерметалл бирикмалар, турли қотишмалар ҳосил қилади. Кобальтнинг бир қанча қотишмалари (масалан, таркибида 65%  $\text{Co}$ , 28%  $\text{Cr}$ , 3%  $\text{Ni}$ , 4%  $\text{Mo}$  бўлган **виталлиум**) ўтга чидамли бўлиб, 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%  $\text{Fe}$ , 24%  $\text{Co}$ , 14%  $\text{Ni}$ , 9%  $\text{Al}$ , 3%  $\text{Cu}$ ) магнитлар тайёрлашда ишлатилади. Кобальт бирикмалари ва унинг радиоактив изотоплари табобатда кенг қўлланилади.

**Никель.** Табиатда никель ўзининг асосий минераллари **пентландит**  $\text{NiS}\cdot\text{FeS}$ , **миллерит**  $\text{NiS}$ , **герсдорфит**  $\text{NiAsA}$ , **ульманит**  $\text{NiAsSb}$  ҳолида учрайди. Улар асосан мис-никель сульфидларга бой полиметалл рудаларга аралашган бўлади. Бундан ташқари, никелнинг магнийли силикати  $(\text{Ni}, \text{Mg})_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$  ҳам учрайди.

Никель асосан мис-никель сульфид рудалардан олинади. Бир қанча пирометаллургик жараёнлари натижасида

NiO ҳосил қилинади, сўнгра NiO ни кўмир билан қайтариб, хомаки никель олинади ва электролитик ( $\text{NiSO}_4$  эритмасига тушириб) усулда тозаланади. Никелни электролитик тозалашда руда таркибидаги платина металллар балчиқ тарзида электролизёр тубига чўкади. Олинган никелнинг деярли 80% миқдори никелли қотишмалар ва турли пўлатлар тайёрлаш учун сарфланади.

Никель кумуш каби оқ, қаттиқ металл, унинг Моос шкаласидаги қаттиқлиги 3,8 га тенг (темирга нисбатан бир оз юмшоқ). Никелнинг икки хил аллотропик шакл ўзгариши бор,  $\alpha$ -никель 250 °C дан юқорида  $\beta$ -никелга айланади.  $\beta$ -никель ёнлари марказлашган куб панжарада кристалланади. Никель ферромагнит моддалар туркумига киради. Никель кимёвий активлик жиҳатидан темир билан кобальтдан кейинда туради. У 500 °C дагина кислород таъсирида оксидланади. Никель (айниқса кукун ҳолатида) қиздирилганда галогенлар, олтингугурт, селен, фосфор, мишьяк, сурьма ва бошқа металлмаслар билан реакцияга киришади. Унинг  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{P}$ ,  $\text{NiAs}$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{NiB}$  таркибли металлсимон бирикмалари олинган. Никель бошқа металллар билан қаттиқ эритмалар ва интерметалл бирикмалар ҳосил қилади.

Никелнинг ўтга чидамли қотишмалари ракета, газ турбина ва атом техникасида катта аҳамиятга эга. Улар таркибини  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  каби моддалар ҳосил бўлади. Унинг **никелин** [(73% Ni, 15% Cr, 7% Fe, 24% Ti, 3% 9Al+Nb+Mn+Si)], **нихром** (60% Ni, 40% Cr) ва бошқалар қотишмалари электротехникада саноатида қўлланилади. Никелнинг мис билан ҳосил қилган **монельметалл** (70% Ni, 30% Cu) қотишмаси кимёвий таъсирга чидамлидир. Унинг магнит хоссали қотишмалари ҳам маълум. Никелнинг темир билан ҳосил қилган қотишмаси — **инвар** қиздирилганда ҳажмини ўзгартирмайди, **нейзильбер** қотишмаси (20% Ni, 40—70% Cu ва 5—40% Zn) оддий шароитда оксидланмайди.

Никелнинг кислоталарга муносабати худди темир ва кобальтникига ўхшаш. У ишқорларда эримади.

## XII6.12. Темир, кобальт ва никелнинг ишлатилиши

Темир қотишмалари асосан конструкцион материаллар жумласига киради, улар саноатнинг барча тармоқларида қўлланилади.

Агар оддий пўлатга кобальт қўшилса, пўлатнинг чидамлилиги ортади ва унинг қирқиш хусусияти яхшиланади. «**Стеллитлар**» номли қаттиқ қўйма қотишма деярлик 40 кўринишда ишлаб чиқарилади. Стеллитлар ниҳоятда қаттиқ, пишиқ ва ўрта чидамли қотишмалар жумласига киради, уларнинг таркибида 40—60% кобальт, 20—30% хром, 5—20% вольфрам, 1—2% углерод бўлади.

Никелнинг ўтга чидамли қотишмалари масалан, **нимоник**, **инконел**, **хастеллой** ва бошқалар ҳам кўп ишлатилади. Таркибида 80% Ni ва 20% Cr бўлган қотишма **нихром** — электр қиздиргич асбобларда кенг қўлланилади. **Инвар** (36% Ni+64% темир) ҳам шу мақсадлар учун ва кимёвий машинасозликда қўлланилади. Никель органик синтезда катализатор сифатида кенг қўлланади.

Темир, кобальт ва никелнинг карбониллари органик синтезларда кенг қўлланилади.

## ХИ.7. ПЛАТИНА ГРУППАЧАСИДАГИ МЕТАЛЛАР

Бу группачага саккизинчи группанинг V ва VI давр элементлари Ru, Rh, Pd, Os, Ir ва Pt киради. Бу атомларнинг электрон конфигурацияси қуйидагича:



Бу электрон формулалар асосида қуйидагиларни таъкидлаб ўтиш керак:

1) платина оиласидаги металл атомларининг сиртидан иккинчи қаватидаги  $d$ -электронлар сони олтитадан ортиқ (фақат осмийда 6 та);

2) уларнинг  $d$ -орбиталларидаги электронлар сони 10 тага етади, чунончи, палладийнинг  $4d$ -орбиталида электронлар сони 10 тага етади, уларнинг иккитаси  $5s$ -поғоначадан ўтган бўлиб,  $5s$ -поғоначада электронлар сони нолга тенг; платина  $6s$ -поғоначадан бир электронни  $5d$ -га ўтказиб,  $5d$ -поғоначадаги электронлар сони 9га етади;



3) металл атомларининг электрон конфигурациялари темир, кобальт ва никелнинг электрон конфигурацияларидан бўш  $4f$  -ёки бўш  $5f$  поғоначаларнинг мавжудлиги билан фарқланади. Шунга қўра, платина оиласидаги металлларнинг кимёвий хоссалари Fe, Co, Ni ларникидан анча фарқ қилади.

Бу элементларда барқарор изотоплар сони элементнинг тартиб [рақами] тоқ ёки жуфт бўлишига боғлиқ. Масалан, тоқ тартиб рақамли родийнинг фақат битта, иридийнинг фақат иккита барқарор изотопи бўлиб, жуфт тартиб рақамли рутений ва осмийнинг еттитадан, платинанинг олтита барқарор изотопи бор.

Платина оиласи элементларининг жуда кўп сунъий радиоактив изотоплари ҳосил қилинган. Бу металллар табиатда туғма ёки қотишмалар ҳолида учрайди. Улар темир, мис, баъзан олтин ҳамда симоб билан бирга учрайди. PtAs<sub>2</sub>, (Pt, Pd, Ni, S) таркибли минераллар ҳам маълум.

Туғма ҳолдаги платина кўпинча ҳар хил (бир неча миллиграммдан бир неча килограммга қадар) оғирликдаги бўлак ҳолида бўлади. Улардан энг каттаси 9,6 кг келган. Туғма 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 бўлиши мумкин. Туғма 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 конлари МДХ да, Жанубий Америкада (Колумбияда) ва бошқа мамлакатларда учрайди.

Палладий билан родийни 1803 йилда Волластон, иридий ва осмийни 1804 йилда Теннант, платинани Уотсон (Колумияда 1748 йилда) ва рутенийни Россияда 1844 йилда Клаус кашф этганлар.

Платина оиласидаги металллар тарқоқ ва асл элементлар бўлиб, уларнинг Ер қобиғидаги миқдори қуйидагича: платина  $5 \cdot 10^{-7}\%$ , иридий  $1 \cdot 10^{-7}\%$ , осмий  $5 \cdot 10^{-6}\%$ , родий  $1 \cdot 10^{-7}\%$ , рутений  $5 \cdot 10^{-7}\%$  ва палладий  $5 \cdot 10^{-7}\%$ . Бинобарин, платина оиласи металлари нодир элементлар жумласига киради, булардан нисбатан кўп учрайдигани платинадир. Бу элементларнинг баъзи муҳим хоссалари XII.15-жадвалда келтирилган.

## Платина элементларининг муҳим хоссалари

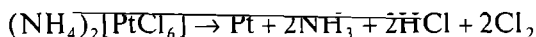
Элементлар	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Хоссалар						
Ер қобиғидаги миқдори (масса%)	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Валент электронлар конфигурацияси	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	$4f^{14} 5d^9 6s^1$
Атом радиуси, нм	0,133	0,134	0,137	0,135	0,136	0,138
$\text{Э}^{4+}$ ионининг радиуси, нм	0,062	0,065	0,064	0,065	0,065	0,064
Ионланиш потенциалли, $I(\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e})$	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
Суюқланиш температураси, °С	2334	1960	1550	3050	2443	1769
Зичлиги, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	12,45	12,41	12,02	22,61	22,50	21,45
$E^\circ(\text{Э}^{2+}_{\text{эритма}} / \text{Э}), \text{В}$	+0,45	+0,60	+0,987	+0,7	+1,0	+1,2

Бу жадвалдан кўрамизки, 6 та платиноиднинг атом радиуслари ва  $\text{Э}^{4+}$  ион радиуслари бир-бириникига жуда яқин. Бунинг сабаби Д.И. Менделеев жадвалида горизонталь ўхшашлик мавжудлиги билан изоҳланади. Яна кўрамизки, бу элементларнинг НЭМ лари деярлик катта қийматларга эга, бу ҳолат платиноидлар нодир элементлар эканлигидан далолат беради.

**Олиниши.** Платина группаси металлари 1930 йилга қадар таркибида ана шу металлларнинг рудалари бўлган тоғ жинсларини (қумларини) гравитация йўли билан бойитиш орқали олинар эди. Улар асосан мис-никель сульфид рудаларидан олинади. Бу рудалар флотация усули билан бойитилгандан кейин, ҳосил қилинган концентратлардан аввал хомаки мис ва никель олинади; никелни электролизёр тубига чўккан балчиқлар таркибида платина металллар, мисни тозалашдан чўккан балчиқларда эса, олтин ва қумуш бўлади. Таркибида платина группасидаги металл бўлган балчиқ аввал куйдирилади, концентранган сульфат кислотага солиниб, қайта электролиз қилинади ва балчиқ таркибидаги металллар миқдори 60% га еткази-

лади. Сўнгра **аффинаж** қилинади. Бунинг учун бойитилган балчиқ аввал одатдаги температурада тўрт ҳажм концентранган HCl ва бир ҳажм концентранган HNO<sub>3</sub> аралашма-сида эритилади, сўнгра суюқлик қиздирилади. Бунинг натижасида платина — H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] ҳолатида, олтин H[AuCl<sub>4</sub>], иридий — H<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>], рутений — H<sub>2</sub>[RuCl<sub>6</sub>], палладий — H<sub>2</sub>[PdCl<sub>6</sub>], родий — H<sub>3</sub>[RhCl<sub>6</sub>] ҳолда эритмага ўтади; осмий эса OsO<sub>4</sub> сувда эримайдиган оксидга айланади. Эритмани филтратлаб чўкмадан осмий олинади. Филтратдан аввал олтин, сўнгра бирма-бир бошқа металллар ажратилади. Филтратга қайтарувчи таъсир эттирилса олтин қайтарилади.

Қолган эритмага аммоний хлорид қўшиб қийин эрийдиган (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] таркибли комплекс туз ҳосил қилинади; сўнгра бу туз қаттиқ қиздирилиб, тоза платина ажратиб олинади:



Қолган филтратга нитрат кислота қўшиб, эритма буғлантирилади.

Шу йўл билан хлор-иридат чўктирилади. Қолган эритмага бирор қайтарувчи таъсирида палладий ва родий чўктирилади, сўнг [Pd(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] тарзида палладий, [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] тарзида родий ажратиб олинади. Бу тузлар қиздирилиб, эркин металл ҳосил қилинади.

### **XII.7.1. Платина группасидаги металлларнинг хоссалари**

Платина группасидаги металлларнинг ҳаммаси оқишкулранг ва ялтироқ бўлади. Уларнинг суюқланиш температураси темирникидан юқори; осмий ва иридий жуда юқори температурада суюқланади. Ru, Rh, Pd нинг зичлиги 12 г · см<sup>-3</sup> га яқин бўлиб (Os, Ir, Pt) жуда оғир металллардир ( $d=22$  г·см<sup>-3</sup>). Рутений ва осмий жуда қаттиқ, лекин мўрт металллар. Шунинг учун бу икки металлни кукун ҳолига айлантириш осон. Родий, палладий ва платина у қадар қаттиқ эмас, лекин улар жуда қовушқоқ; шунинг учун булардан юпқа зар ва ингичка симлар тайёрлаш мумкин. Бу уч металл яхши яссиланади ва кавшарланади. Металлларнинг бир неча аллотропик шакл ўзгаришлари маълум.

Бу металлларнинг стандарт электрод потенциали +0,45—1,2 оралиғида бўлади. Улар кислород ва галогенлар каби

оксидловчилар билан юқори температуралардагина реакцияга киришади, яъни кам актив металллардир. Кимёвий активлик жиҳатидан платина группчасидаги металлларнинг жойланиши қуйидагича: осмий-рутений-иридий-платина. Платина оиласидаги металллар техникада (термопара, иситиш асбобларида ва ҳоказоларда) ишлатилади.

Металллардан фойдаланишда уларнинг учувчанлигини назарда тутиш керак. Айниқса, ҳаво кислороди уларнинг учиб кетишига ёрдам беради, чунки улар (айниқса осмий) кислород таъсирида учувчан оксидлар ҳосил қилади. Масалан, рутений ҳавода 1300 °C да 2,5 соат қиздирилса, унинг массаси 7% гача камаяди; иридий эса 1300 °C 20 соатда 7%, платина 1300 °C да 20 соат қиздирилганда ўз массасининг 1% часини йўқотади.

### ХII.7.2. Платина группчасидаги металлларнинг кимёвий хоссалари

Бу мавзунини кўриб чиқишда олти металлни қуйидагича уч жуфтга (уч диадага) ажратиш қулай: Ru—Os; Rh—Ir; Pt—Pd.

Бу металллар сувдаги эритмаларида кўпинча мураккаб ионлар ҳосил қилади. Улар (айниқса, рутений ва осмий) бир неча оксидланиш даража намоён қилади:

Ru	Rh	Pd
1 – 3, (4), 5 – 8	(2), 3, (4,6)	2, (3), 4
Os	Ir	Pt
(1 – 3), 4 – 6, 8	1, (2), 3, 4, 6	2, (3), 4, (6,8)

Платина группчаси металлларининг беқарор валентликлари қавс ичида кўрсатилган.

**Водородга муносабати.** Водород металлларда, айниқса, платина ва палладийда яхши (1 ҳажм палладийда 850 ҳажм водород) эрийди. Бунда ҳосил бўлган «қотишма» таркибида ҳажм жиҳатидан 3,4% водород бўлади.

Бундай эриш (**окклюзия**) металлнинг кристалл панжара ораллиқларидаги бўшлиқларига водороднинг дифузияланиши билан изоҳланади.

**Кислородга муносабати.** Рутений ва осмий кислород билан яхши бирикади. Яхлит ҳолдаги рутений одатдаги шароитда оксидланмайди, чунки унинг сирти оксид парда билан қопланиб қолади. Лекин кукун ҳолидаги рутений

100°C гача қиздирилганда оксидланади; юқори температураларда ёниб рутений (IV) оксид  $\text{RuO}_2$  га айланади.  $\text{Na}_2\text{RuO}_4$  оксидланганида рутений (VIII) оксид  $\text{RuO}_4$  ҳосил бўлади.

Осмий кислород билан янада актив реакцияга киришади; осмий кукуни одатдаги температурада оксидланиб, барқарор осмий(VIII) оксид  $\text{OsO}_4$  га ўтади, осмийнинг яхлит парчаси 600—700 °C ларда ёниб кетади.

Родий яхлит ҳолатда 600 °C да кислород билан реакцияга киришади, натижада унинг сирти  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  таркибли оксид парда билан қопланади; шу шароитда кукун ҳолатидаги иридий  $\text{IrO}_2$  га айланади.

Палладий кислород билан 700—800 °C да бирикиб,  $\text{PdO}$  ҳосил қилади. Шунинг ҳам айтиб ўтиш керакки, суюқ ҳолатдаги палладий ўзида кислородни эритиш қобилиятига эга.

Платина яхлит ҳолатда ҳар қанча қиздирилса ҳам кислород билан бирикмайди. Лекин кукун ҳолидаги платина (ғовак платина ва платина қуруми) 450 °C да кислород билан бирикиб,  $\text{PtO}$  га айланади. Рутений ва осмий ўз оксидларида +4 ва +8 га тенг оксидланиш даражаларни намён қилади.

XII.16-жадвалда платина группаси металлари оксидларининг баъзи хоссалари келтирилган.

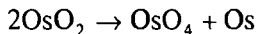
XII.16-жадвал

Ru	Rh	Pt
$\text{RuO}_2$ , $d=7,0 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ 955 °C қайнайди $\Delta H_f^0 = -260 \text{ кЖ моль}^{-1}$ $\text{RuO}_4$ , $d=3,29 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқл.}} = 25,5 \text{ °C}$ $t_{\text{қайн.}} = 100 \text{ °C}$ $\text{OsO}_2$ , $d=11,37 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқл.}} = 650 \text{ °C}$ $\Delta H_f^0 = -398 \text{ кЖ моль}^{-1}$ $\text{OsO}_4$ , $d=4,91 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқл.}} = 39,5 \text{ °C}$ $t_{\text{қайн.}} = 130 \text{ °C}$	$\text{Rh}_2\text{O}_3$ , $\Delta H_f^0 = 89,1 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ $= -95,4 \text{ кЖ моль}^{-1}$ $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , $\Delta H_f^0 = -286,2 \text{ кЖ моль}^{-1}$ $\text{Ir}_2\text{O}_3$ , $\Delta H_f^0 = -240,8 \text{ кЖ моль}^{-1}$	$\text{PtO}$ $\Delta H_f^0 = -85,4 \text{ кЖ моль}^{-1}$ $\text{PtO}$ $\Delta H_f^0 = -71,1 \text{ кЖ моль}^{-1}$ $d=14,9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқл.}} = 560 \text{ °C}$ $\text{PtO}_2$ $\Delta H_f^0 = -133,9 \text{ кЖ моль}^{-1}$ $d=10,2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқл.}} = 380 \text{ °C}$

Рутений(VIII) оксид у қадар барқарор эмас, қиздирилганда тезда парчаланиб, рутений(IV) оксид билан кислородга ажралади:



Осмий(IV) оксид юқори температурада диспропорция- ланиб парчаланеди; натижада  $\text{OsO}_4$  ва  $\text{Os}$  ҳосил бўлади:



Рутений ва осмийнинг учувчан оксидлари ниҳоятда заҳарли моддалардир.

Рутений гидроксидда ёки кислотасида рутенийнинг оксидланиш даражаси +6 га тенг.

Родий оксидлари орасида энг барқарори  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  бўлиб, у юқори температураларда парчаланиб,  $\text{RhO}$  ва  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  ҳосил қилади.

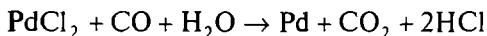
**Галогенларга муносабати.** Металларнинг барча галоген- лар билан бирикмалари маълум. Платина группачаси ме- талларга фтор таъсир эттирилганда (температурага қараб) гексафторид, пентафторид, тетра- ва дифторидлар ҳосил бўлиши мумкин. Масалан,  $\text{OsF}_6$ ,  $\text{RiF}_5$ ,  $\text{OsF}_4$ ,  $\text{PdF}_2$  ва ҳока- зо. Кўпчилик платина группачаси металларга хлор таъсир эттирилганда  $\text{MeCl}_3$  таркибли трихлоридлар ҳосил бўлади (масалан,  $\text{RiCl}_3$ ).

Лекин платина хлор билан реакцияга киришганда  $\text{Pt(IV)}$  хлорид  $\text{PtCl}_4$ , палладий эса палладий(II) хлорид  $\text{PdCl}_2$  ҳосил қилади.

XII.17-жадвалда платина группачаси металлари галоген- идларининг формулалари ва баъзи хоссалари келтирил- ган.

$\text{PtF}_6$ ,  $\text{IrF}_6$ ,  $\text{OsF}_6$  ларда металл билан фтор орасида кўпроқ ковалент боғланиш мавжудлиги сабабли, бу моддалар нис- батан паст температураларда суюқланади. Агар галогенид- да металлнинг оксидланиш даражаси +4, +3, +2, +1 га тенг бўлса, уларда металл билан галоген орасида кучли кутбли ёки ионли боғланиш мавжуд бўлади.

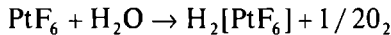
Платина металларининг галогенидлари кучли оксид- ловчилардир, масалан:



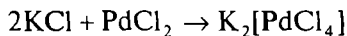
## Платина оиласидаги металллар галогенларининг баъзи хоссалари.

Pu, Os	Rh, Ir	Pd, Pt
RuF <sub>5</sub> <i>t</i> <sub>суюқл.</sub> = 107 °C <i>t</i> <sub>қайн.</sub> = 131 °C RuF <sub>6</sub> , RuCl <sub>4</sub> , RuCl <sub>3</sub> Os OsF <sub>4</sub> (сарик) <i>t</i> <sub>суюқл.</sub> = 230 °C <i>t</i> <sub>қайн.</sub> = 280–300 °C OsF <sub>5</sub> , <i>t</i> <sub>суюқл.</sub> = 70 °C <i>t</i> <sub>қайн.</sub> = 225,5 °C OsF <sub>6</sub> яшил, <i>t</i> <sub>суюқл.</sub> = 32,1 °C <i>t</i> <sub>қайн.</sub> = 47,5 °C OsCl <sub>2</sub> , OsCl <sub>3</sub> , OsCl <sub>4</sub> сублиматланади. OsI <sub>4</sub> , OsI <sub>3</sub> , OsI <sub>2</sub> , OsI	RhF <sub>3</sub> , RhF <sub>4</sub> , RhCl <sub>3</sub> , RhBr <sub>3</sub> , RhI <sub>3</sub> IrF <sub>4</sub> , <i>t</i> <sub>суюқл.</sub> = 106 °C <i>t</i> <sub>қайн.</sub> = 300 °C  IrF <sub>6</sub> – сарик, <i>t</i> <sub>суюқл.</sub> = 44 °C <i>t</i> <sub>қайн.</sub> = 53,6 °C IrCl <sub>4</sub> , IrBr <sub>4</sub> , IrBr <sub>2</sub> , IrBr <sub>3</sub> , IrI <sub>3</sub> , IrCl <sub>2</sub> , IrCl	PdF <sub>3</sub> , PdF <sub>2</sub> , PdCl <sub>2</sub> , PdBr <sub>2</sub> , PtCl <sub>2</sub> , PtBr <sub>2</sub> , PtBr <sub>2</sub> , PtI <sub>2</sub> (PtCl <sub>3</sub> ), PtCl <sub>4</sub>  PtBr <sub>4</sub> , PtI <sub>4</sub> , PtF <sub>4</sub> , PtBr <sub>2</sub> , PtF <sub>3</sub> –қизил <i>t</i> <sub>суюқл.</sub> = 75 °C <i>t</i> <sub>қайн.</sub> = 300–305 °C PtF <sub>6</sub> –қора <i>t</i> <sub>суюқл.</sub> = 61,3 °C <i>t</i> <sub>қайн.</sub> = 69,14 °C <i>d</i> = 3,826 г·см <sup>-3</sup>

PtF<sub>6</sub> ҳатто сувни ҳам оксидлайди:



Платина группачаси металлларининг галогенидлари бошқа металлларнинг галогенидлари билан бирикмалар ҳосил қилади, масалан:

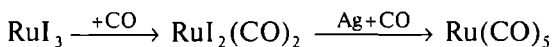


Уларнинг координацион бирикмаларида металлларнинг координацион сонлари 4 ва 6 га тенг.

**Сульфидлари ва карбониллари.** Платина металлларнинг RuS<sub>2</sub>, OsS<sub>2</sub>, Rh<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Rh<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Rh<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Rh<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, IrS<sub>2</sub>, Ir<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ir<sub>3</sub>S<sub>8</sub>, PdS, PdS<sub>2</sub>, PtS, Pt<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PtS<sub>2</sub> таркибли сульфидлари маълум. Уларнинг орасида рутений ва осмий карбониллари ўз таркиби жиҳатидан темир карбонилларга, родийники эса кобальтникига ўхшайди; Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 76 °C да суюқланади. Родийнинг полимер карбониллари ҳам мавжуд: [Rh(CO)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>, иридийнинг иккита карбонили маълум: Ir<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> ва Ir<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sub>x</sub>.

Рутений карбонил кукун ҳолатидаги рутенийга катта босим остида CO юбориш натижасида ҳосил бўлади; шу-

нингдек, рутений йодидга CO юборилганда ҳам рутений карбонил олинади;



Иридий ва осмий карбонилларни ҳам шу тариқа ҳосил қилиш мумкин. Платина ва палладий карбониллар ҳосил қилмайди.

### ХII.7.3. Платина металларининг координацион бирикмалари

**Рутений** бундай бирикмаларда асосан +3 оксидланиш даражаси бўлади.  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_5]$ , 1, 2 ва 4 влентли рутенийниг координацион бирикмалари маълум, масалан,  $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ .

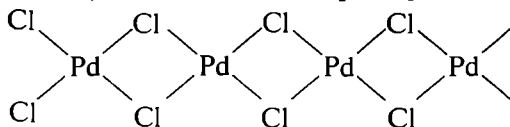
**Осмий** координацион бирикмаларида 2, 3, 4, 6 ва 8 га тенг валентлик намоён қилади. Осмийнинг  $\text{K}_4[\text{OsCl}_6]$  ва  $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$  даги валентлиги иккига тенг.  $\text{K}_3[\text{OsCl}_6]$  да уч валентли,  $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$  да эса тўрт валентлидир. Осмий нитрозилли комплекслари ҳам маълум, масалан,  $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]$ .

**Родий** шундай бирикмаларда 3 валентли бўлди. Масалан,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (рангсиз),  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$  (сарик),  $\text{K}_3[\text{RhF}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{CN})_6]$  ва  $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ . Фақат  $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_6]$  да родий тўрт валентли бўлади.

**Иридий** ҳам родий каби шундай мураккаб бирикмаларда, асосан 3 валентлидир. Масалан,  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (рангсиз),  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]\text{Cl}_2$  (сарик). Лекин 4 валентли иридийнинг ҳам шунга ўхшаш бирикмалари бор, масалан,  $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ .

**Палладий** координацион бирикмаларида икки ва тўрт валентлидир. Икки валентли палладийнинг координацион сони тўртга тенг, унинг анион, катион ва нейтрал бирикмалари бор, масалан:  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ . Рентген нурлари ёрдамида текширишларнинг кўрсатишича, бу бирикмалар текис квадрат тузилишига эга.

Яна шунга айтиб ўтиш керакки, палладий(II) хлориднинг кристалл панжара тузилиши бошқа моддаларниқига ўхшамаган. Бу модда икки қобирғаси умумий бўлган ва бир-бири билан уланган текис квадратлардан иборат:





Квадратнинг марказида палладий атоми, учларида эса хлор атомлари жойлашган.

Палладий ўзининг оддий бирималарида тўрт валентли бўлмайди. Тўрт валентли палладий катиони координацион бирикмалар ҳосил қилмайди, фақат анион комплекслари маълум. Масалан, агар металл ҳолдаги палладий зар сувида эритилиб, эритмага  $KCl$  қўшилса, тўрт валентли палладийнинг  $K_2[PdCl_6]$  таркибли анион комплекси ҳосил бўлади.

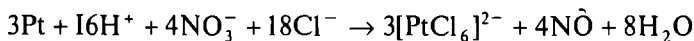
Палладийнинг  $H_2[PdCl_6]$  таркибли кислотаси палладийни зар сувида эритилишидан ҳосил бўлди.

**Платина** икки ва тўрт валентли ҳолатларида жуда кўп катион, анион ва нейтрал комплекслар ҳосил қилади.

Платинанинг анион комплекси учун  $K_2[PtCl_4]$ , катион комплекси учун  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  ва нейтрал комплекси учун  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  лар мисол бўлаолади. Икки валентли платина комплекслари текис квадрат тузилишига эга.

Платинанинг  $K_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$  таркибли комплекс тузи,  $K_4[Fe(CN)_6]$  ни платина қуруми билан қиздириш натижасида ҳосил бўлади. Ўша комплакс анионининг барийли тузи  $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$  катод, рентген ва радиоактив нурлар таъсирида кучли флюоресценция беради. Шу сабабли бу туз радиоактив моддаларни аниқлашда ишлатиладиган экранлар таркибига кирилади.

Тўрт валентли платина комплексларидан  $K_2[PtCl_6]$  ва  $(NH_2)_3[PtCl_6]$  сувда ёмон эрийди. Шунинг учун улар аналитик кимёда ишлатилади. Бу тузларга мувофиқ келадиган гексахлор платина кислота  $H_2[PtCl_6]$  платинани зар сувида эритишдан ҳосил бўлади:



$[PtCl_6]^{2-}$  жуда барқарор иондир.

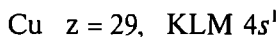
## ХИ.8. IБ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Бу группачага мис, кумуш ва олтин кирилади. Олтин ва кумуш нодир металллар ҳисобланади. Уларнинг зичлиги, суюқланиш ва қайнаш температуралари юқори.

Мис группачаси элементлари табиатда қуйидаги изотоплар ҳолида учрайди:  $^{63}_{29}Cu$  (69,1%);  $^{65}_{29}Cu$  (30,9%);  $^{107}_{47}Ag$  (51,35%);  $^{109}_{47}Ag$  (48,65%);  $^{197}_{79}Au$  (100%). Радиоактив изотоплари:  $^{64}_{29}Cu$  ( $T_{1/2} = 12,8$  соат);  $^{110}_{47}Ag$  ( $T_{1/2} = 253$  кун);

$^{198}_{79}\text{Au}$  ( $T_{1/2} = 2,7$  кун); радиоактив индикатор сифатида ишлатилади.

Мис группачаси элементлари  $d$ -элементлар жумласига киради.  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  атомларининг сиртқи қобиғида биттадан  $s$ -электрон бўлади:



Кумуш атоми радиуси мис ва олтин атомлари радиусидан каттароқ. Шунга кўра, кумушнинг ионланиш потенциали мис ва олтинникига қараганда кичикроқ бўлади. Мис группачаси элементлари  $+1$ ,  $+2$ ,  $+3$  оксидланиш даражасига эга бўлиши мумкин, чунки уларнинг атомлари фақат  $s$ -электроннигина бермай,  $d$ -орбиталдаги электронлардан ҳам битта ёки иккитасини бера олади.

Мис, кумуш ва олтин кучсиз қайтарувчи хоссаларга эга бўлгани учун улар табиатда туғма ҳолатда ҳам учрайди. Мис билан кумуш, асосан, табиий бирикмаларидан олинади.

### XII.8.1. Мис

Миснинг табиий бирикмалари қаторига **мис ялтироғи**  $\text{Cu}_2\text{S}$ , **мис колчедани**  $\text{CuFeS}_2$  (яъни **халкопирит**  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ , кизил мис рудаси  $\text{Cu}_2\text{O}$  (**куприт**), **малахит**  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  лар киради. Кумуш, асосан, бошқа металллар (кўрғошин, рух, кадмий ва ҳоказолар)нинг сульфидли минераллари таркибида қўшимча сифатида учрайди. Кумушнинг мустақил минераллари  $\text{Ag}_2\text{S}$  (**аргентит**) билан  $\text{AgCl}$  (**кумуш хлорид**) дир. Кумуш қўшалок сульфидлар (масалан,  $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  **пираргирит**) ҳолида ҳам учрайди.

XII. 18-жадвалда  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  ва  $\text{Au}$  ларнинг баъзи хоссалари келтирилган.

Энг нодир металл — олтин тарқоқ металл бўлиб, асосан, туғма ҳолда, баъзан бирикмалар, масалан,  $\text{Au}_2\text{Te}$  — **калаверит** ҳолида учрайди. Жанубий Африка, Канада, АҚШ, Австралия, МДХ да — Шарқий ва Жанубий Сибирда, Забайкалье, Ёкутистон, Приморье, Красноярск,

## Мис, кумуш ва олтиннинг баъзи хоссалари

Элементлар	Cu	Ag	Au
Хоссалар			
Ер пўстлоғидаги миқдори (масса % лар)	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Валент электронлар конфигурацияси	[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 потенциаллари, В			
$I_1 (\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{\text{e}})$	7,726	7,576	9,226
НЭМ	1,9	1,9	2,1
Суюқланиш температураси, °С	1083	960,5	1063
Қайнаш температураси, °С	2600	2212	2947
Зичлиги, г·см <sup>-3</sup>	8,96	10,5	19,3
$E^\circ(\text{Э}_{\text{эритма}}^{1+} / \text{Э}), \text{В}$	0,521	0,799	1,691
$E^\circ(\text{Э}_{\text{эритма}}^{2+} / \text{Э}), \text{В}$	0,337	—	—
$E^\circ(\text{Э}_{\text{эритма}}^{3+} / \text{Э}), \text{В}$	—	—	1,5

Қозоғистон ва Ўзбекистонда учрайди. Олтинли қумнинг 1 тоннасида 2—4 г олтин бўлади.

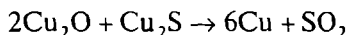
Ҳозирча топилган олтин бўлақларининг энг каттаси 100 кг бўлиб, у Австралияда топилган; 36,22 кг лик олтин собиқ СССР да топилган.

Мис группачаси элементларининг иккита энг муҳим кимёвий хоссасини айтиб ўтамиз: 1) *мис группачаси элементлари ўз бирикмаларидан металл ҳолатга осон қайтарилади*; 2) *улар жуда кўп лигандлар билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади*.

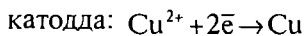
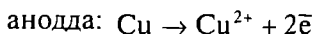
Мис группачаси элементларини олишда бу икки хусусият катта аҳамиятга эга. Ўзбекистонда ҳар йили 80000 тонна мис ишлаб чиқарилади.

**Миснинг олиниши.** Металлургияда мис олиш учун таркибида 3% га яқин мис бўлган сульфид рудаларидан фой-

даланилади. Аввал, руда флотация йўли билан бойитилади. Сўнгра бойитилган руда куйдирилади. Бунинг натижасида рудадаги сульфидлар ёниб  $\text{CuO}$  ва  $\text{SO}_2$  га айланади, бу вақтда икки суюқ қават ҳосил бўлади, устки қават **шлак қават** бўлиб, у мис оксидлари ва бекорчи жинслардан иборат. Пастки қават—**штейн қават**, асосан,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  дан (ва мис рудасига аралашган  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  ва бошқа элементлар бирикмаларидан) иборат. Суюқ штейн махсус конверторга киритилади. Штейнга босими остида ҳаво юбориб, куйдириб оксидлантирилади. Штейннинг ёнишидан ҳосил бўлган темир оксид конвертордаги  $\text{SiO}_2$  билан реакцияга киришиб шлакка айланади. Мис рудасининг оксидланган қисми оксидланмай қолган қисми билан реакцияга киришиб, таркибида 95—98%  $\text{Cu}$  бўлган хомаки мисга айланади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган  $\text{SO}_2$  сульфат кислота ишлаб чиқариш учун ишлатилади. Шлакдан турли мақсадлар учун фойдаланилади. Хомаки мис махсус электролитик ваннада рафинация қилинади. Хомаки мисдан қуйилган электродлар ваннада анод вазифасини ўтайди. Юпқа тоза мис пластинкалар эса катод сифатида ишлатилади. Иккала электрод мис сульфат эритмаси солинган ваннага туширилади. Электродлар паст кучланишли (0,4 Вольтга яқин) ўзгармас ток манбаи билан уланади. Бу вақтда аноддаги хомаки мис эритмага ўтади, катодда эса тоза мис ажралиб чиқади:



Хомаки мисдаги қўшимча моддалар (олтин, кумуш, мишьяк, сурьма, селен, теллар ва ҳоказолар) анодда эримайди. Улар балчиққа ўхшаб ванна тубига чўқади. Бу балчиқ қайта ишланиб, нодир металллар, сурьма, селен ва бошқа моддалар олинади.

Хомаки мисни ҳаво оқимида алангалаш усулида ҳам тозалаш мумкин. Бу жараёнда хомаки мисдан темир, кобальт, рух ва қисман никель шлакка айланади, миснинг миқдори 99,7% гача ортади.

Мис гидрометаллургия усулида ҳам олинади. Бунинг учун мис рудаси суялтирилган сульфат кислота ёки аммоний гидроксид эритмаларида эритилади. Натижада мис  $\text{Cu}^{2-}$  ёки  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$  ионлари ҳолида эритмага ўтади. Ҳосил бўлган эритмага темир тушириб мис олинади ёки электролиз қилиш орқали мис ҳосил қилинади.

### ХII.8.2. Кумуш

**Олиниши.** Кумушни олиш учун қўрғошин-кумуш рудаларидан қўрғошин билан бирга ажратилади. Саноатда олинанидан кумушнинг асосий қисми (80%) полиметалл рудаларни қайта ишлаш натижасида тайёрланади.

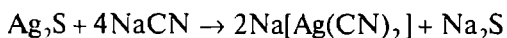
Кумушни қўрғошиндан ажратишнинг бир неча усули мавжуд:

1) булардан энг оддийси кумушга бой хомаки қўрғошинни усти очиқ ваннада оксидлашга асосланган. Бу жараёнда қўрғошин  $\text{PbO}$  суюқ қотишма бетига қалқиб чиқади; кумуш эса оксидланмай металл ҳолида қолади.

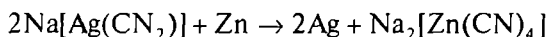
2) кумуш оз бўлган хомаки қўрғошиндан кумуш ажратиб олиш учун Паркес усули қўлланилади. Кумуш оз хомаки қўрғошин рухнинг суюқланиш температурасига қадар қиздирилади. Сўнгра шу суюқ массага рух қўшилади. Кумуш рухта қўрғошиндагига қараганда яхшироқ эрийди. Ўзида кумушни эритган рух суюқ масса сиртига кўпик ҳолида чиқади; температура пасайганда биринчи навбатда рух қотади; уни суюқ массадан ажратиб олгандан кейин, рух-кумуш қотишма алоҳида идишда қиздирилиб, рух буғлантирилади. Кумушда қўшимча сифатида қолган қўрғошин биринчи усулга кўра ажратилади.

3) Паттинсон усулига мувофиқ, кумуш-қўрғошин аралашмаси аста-секин совитилади; биринчи навбатда соф қўрғошин ( $326^\circ\text{C}$  да) кристалланади; у суюқ массадан ажратилади; қўрғошиндан кейин ( $303^\circ\text{C}$  да) таркибида 2.6% кумуш ва 97,4% қўрғошин бўлган эвтектик қотишма кристалланади. Бу қотишмадан қўрғошинни йўқотиш учун яна оксидлаш усулидан фойдаланилади;

4) сульфидли рудалардан кумуш ажратиб олишда натрий цианиднинг кумуш билан координацион бирикма ҳосил қилиш қобилиятидан фойдаланилади:



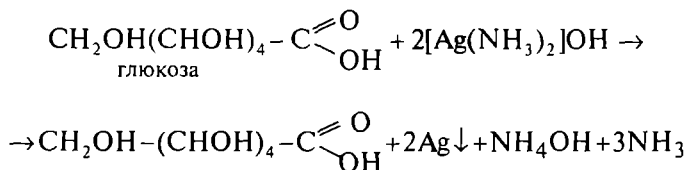
Эритма орқали ҳаво юбориб реакция мувозанатини ўннга суриш билан маҳсулот унуми оширилади; бунда  $\text{Na}_2\text{S}$  оксидланиб  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ва  $\text{NaSCN}$  га айланади. Сўнгра эритмага рух бўлакчалари солиниб хомаки кумуш ҳосил қилинади:



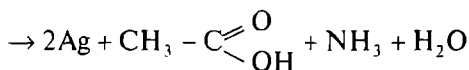
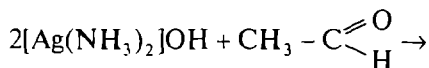
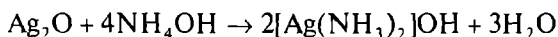
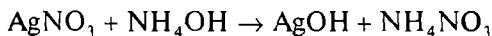
5) кумуш симобда эриб, амальгама ҳосил қилишидан ҳам кумуш олишда фойдаланилади.

**Кумуш-кўзгу реакцияси.** Тоза пробирка олиб, унга  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  эритмалари солинади (3—4 мл). Пробиркага глюкозанинг 1% ли эритмасидан 2 мл қўшилади, аралашмани 70—80 °C да 5—10 минут қиздирилади. Натижада куйидаги тенгламага мувофиқ, кумуш-кўзгу реакцияси амалга ошади. пробирканинг ички сирти кўзгу ҳосил қилувчи кумуш қатлами билан қопланади.

Кумуш-кўзгу реакцияси тенгламасини куйидаги кўринишда ёзиш мумкин:



Кумуш-кўзгу реакцияда қайтарувчи сифатида глюкоза ўрнида сирка альдегид олиш ҳам мумкин, у ҳолда куйидаги реакциялар натижасида кумуш чўкиб, кумуш-кўзгу реакцияси амалга ошади:

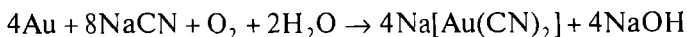


### ХII.8.3. Олтин

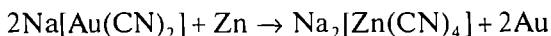
1. Таркибида олтин тутган қумлардан олтин олишда қумни ювиш усули қадимдан қўлланилиб келган. Олтин аралашган қум ювилганда, солиштирма массаси кичик модда — қум, аввал ювилиб кетади, қолган қумда олтиннинг нисбий миқдори ортиб боради.

2. Симобнинг олтинни эритиб амальгама ҳосил қилишдан фойдаланилади. Таркибида олтин бўлган руда симоб билан аралаштирилганда симоб фақат олтинни эритади, ҳосил бўлган амальгамадан симобни ҳайдаб тоза олтин олинади.

3. Олтин калий ёки натрий цианид эритмасида (ҳаво иштирокида) эриб, комплекс бирикма ҳосил қилади (Багратион усули):



Ҳосил бўлган комплекс бирикмага рух таъсир эттирилса, олтин қайтарилади:



Бу реакциялар натижасида ҳосил қилинган хомаки олтин **электролитик усулда** рафинация қилинади. Электролитик ванна тубига чўкадиган балчиқдан платина группачасидаги металллар олинади.

**Хоссалари.** Мис, кумуш ва олтин оғир металллар жумласига киради. Олтин кумушга қараганда қарийб икки марта оғир; кумуш ўзининг солиштирма оғирлиги жиҳатидан олтинга яқин туради, лекин кумушнинг электр токи ўтказувчанлиги энг юқори.

Мис группачаси элементлари ўзига хос металл ялтироқликка эга. Кумуш оқ, мис оч-қизил, олтин сариқ рангли бўлади, умуман, металлнинг ранги унинг таркибидаги *d*-электронларнинг металл боғланишда иштирок этишидан келиб чиқади. Улар ёқлари марказлашган куб шаклида кристалланади (координацион сони 12 га тенг).

Мис группачаси элементларининг пластик хоссалари ниҳоятда кучли ифодаланган; масалан, олтиндан  $10^{-4}$  мм қалинликдаги зар-қоғоз тайёрлаш мумкин.

Мис, кумуш, олтин кимёвий активлиги  $\text{Cu-Ag-Au}$  қаторида чапдан ўнгга томон камайиб боради. Улар металлларнинг кучланишлар қаторида водороддан кейин туради.

Одатдаги температурада мис, кумуш ва олтин қуруқ ҳавода ўзгармайди. Мис 375 °С гача қиздирилганда оксидланиб  $\text{CuO}$  га айланади; 375 °С дан юқорида  $\text{Cu}_2\text{O}$  ҳосил бўлади. Нам ҳавода миснинг сирти кўкаради, чунки унинг устида  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  ҳосил бўлади.

Кумуш ва олтинга ҳатто юқори температурада ҳам кислород таъсир этмайди.

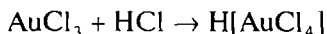
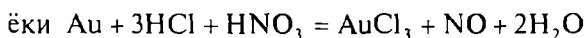
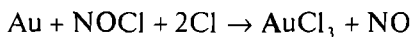
Одатдаги температурада мис, кумуш ва олтинга галогенлар таъсир этмайди. Лекин нам ҳавода мис фтор, бром ва хлор таъсирида оксидланиб  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$  ва  $\text{CuCl}_2$  га айланади. Яхлит мис парчаси хлор атмосферасида қиздирилса ёнади. Кумуш ҳам қиздирилганда хлор билан реакцияга киришади, лекин бунда ёниш жараёни суст боради. Олтин фақат кукун ҳолида хлор билан қиздирилганда реакцияга киришади.

Мис группачаси элементлари олтингургут билан бириктишга мойил металллардир. Масалан, мис олтингургут буғида ёниб  $\text{Cu}_2\text{S}$  ҳосил қилади. Кумуш сирти  $\text{H}_2\text{S}$  ли ҳавода қора тусли  $\text{Ag}_2\text{S}$  пардаси билан қопланади.

Мис группачаси элементлари одатдаги температурада водород, углерод ва азот билан бевосита реакцияга киришмайди. Лекин юқори температурада мис углерод билан бирикиб  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ — мис карбид ҳосил қилади. Бу металллар кукун ҳолидаги фосфор билан қиздирилганда фосфидлар ҳосил қилади. Мис ва кумуш концентрланган сульфат кислотада ва ўрта даражада суюлтирилган, шунингдек концентрланган нитрат кислотада эрийди:



Олтин зар сувида ва реакция натижасида  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  ҳосил бўлади:

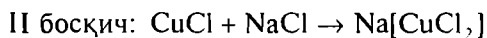
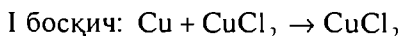


Олтин хлор билан тўйинган хлорид кислотада яхши эрийди:





Мис  $\text{CuCl}_2$  ва ош тузи эритмалари иштирокида тез емирилади. Бу жараён қуйидаги икки босқич билан содир бўлади:

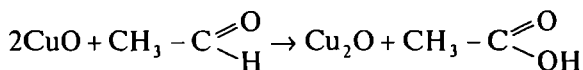
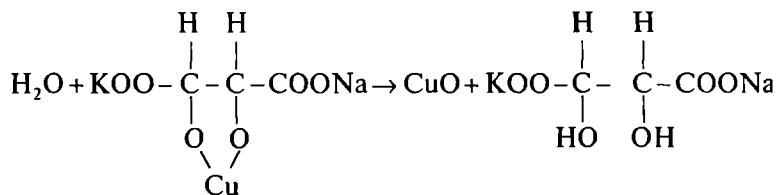
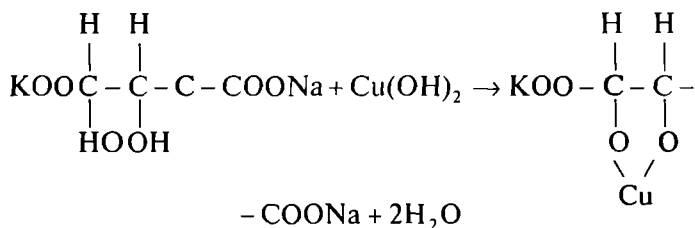
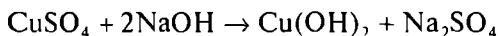


Натижада сув яхши эрувчан комплекс туз ҳосил бўлиб, мис емирилиб кетади.

### Бир валентли мис оксиди ҳосил бўлишининг аҳамияти. Фелинг реакциялари

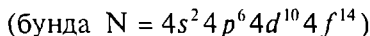
Мис купораси эритмасини сегнет тузи  $\text{KNa}[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ва гидроксид билан аралаштирилганда Фелинг эритмаси ҳосил бўлади. Бу эритма жуда кўп моддалар (масалан, узум шакари) учун реагентлик вазифасини ўтайди. Узум шакарига ўхшаш моддалар иштирокида мис бир валентли оксид ҳолига қайтарилади.

Асосий реакциялар қуйидагидан иборат:



## ХИ.9. РУХ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Бу группачага рух, кадмий ва симоб киради. Рух IV, кадмий V ва симоб VI даврининг охириги  $d$ -элементларидир. Рух, кадмий ва симоб элементларининг электрон конфигурациялари қуйидагича:



Демак, бу элементлар атомининг сиртқи поғонасидан олдингисидан 18 та электрон бор; унинг  $d$ -орбиталлари худди Cu, Ag ва Au даги каби 10 электрон билан тўлган бўлиб, сиртқи қаватда иккитадан  $s$ -электрон бор. Уларнинг максимал валентлиги иккига тенг. Симоб  $\text{Hg}_2^{2+}$  таркибли радикаллар ҳам ҳосил қила олади (масалан,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  да).

Рух, кадмий ва симоб атомларининг сиртқи қаватидан олдинги поғонаси ўзидан электронлар бермайди. Бу поғона мис, кумуш, олтиннинг ана шундай поғонасига қараганда анча мустақкамдир.

Бу элементлар II группанинг бош группача элементлари каби актив эмас. Бундай айирма бўлишининг сабаби бош группача билан ён группача элементларининг ионланиш потенциали ва ион радиусларининг кескин фарқидадир. Масалан, рух учун:

$$I_1 = 9,4 \text{ эВ}, (\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^+), I_2 = 17,96 \text{ эВ}, (\text{Zn}^+ \rightarrow \text{Zn}^{+2}),$$

$\text{Zn}^{2+}$  нинг ион радиуси 0,083 нм. Металларнинг кучланиш қаторида рух билан кадмий водороддан олдинда  $\left( E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}, E_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}}^0 = -0,4 \text{ В} \right)$ , симоб эса водороддан кейинда туради  $\left( E_{\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}}^0 = +0,854 \text{ В} \right)$ . Шундай бўлсада, рух ва кадмий сувдан водородни сиқиб чиқармайди, чунки бу металллар сиртида мустақкам оксид парда мавжуд.

Рух-кадмий-симоб қаторида чапдан ўнгга ўтган сари металлларнинг буғланиши осонлашади, металлик хоссалар

эса бу қаторда заифлашади. XII. 19-жадвалда рух группачаси элементларининг баъзи хоссалари келтирилган.

XII. 19-жадвал

Рух группачаси металлларининг баъзи хоссалари

Хоссалар \ Металлар	Zn	Cd	Hg
Ер пўстлоғидаги миқдори (масса % лар)	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Валент электронлар конфигурацияси	[Ar] $3d^{10}4s^2$	[Kr] $4d^{10}5s^2$	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$
Атом радиуси, нм	0,139	0,156	0,160
$\text{Э}^{2+}$ ионининг радиуси, нм	0,083	0,099	0,112
Ионланиш потенциаллари, В			
$I_1 (\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + e^-)$	9,394	8,994	10,438
$I_2 (\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + e^-)$	17,964	16,908	18,756
$I_3 (\text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + e^-)$	39,70	37,5	32,43
НЭМ	1,6	1,7	1,9
Суюқланиш температураси, °С	419,7	321,3	-38,7
Қайнаш температураси, °С	906,4	766,7	356,8
Зичлиги, г·см <sup>-3</sup>	7,14	8,65	13,55
$E^\circ(\text{Э}^{2+}_{\text{эритма}} / \text{Э}), \text{В}$	-0,763	-0,403	+0,954

Қисқача тарихий маълумот

Одамзод учун энг аввал рухнинг жез (латун) номли қотишмаси (60% Cu ва 40% Zn дан иборат) маълум бўлган. Рух тоза ҳолда XVIII асрдан бошлаб ишлаб чиқарилган. Табиатда рух фақат бирикмалар ҳолида учрайди.

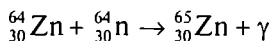
**Кадмий** 1817 йилда Штрөмейер томонидан кашф этилган. У рухнинг табиий минерали — рух карбонатни текшириш натижасида бу кашфиётга эришган. Уша вақтда бошқа олим Герман (Негман) рух оксидни текшириш натижасида рух элементини кашф этган.

**Симоб** қадим замонлардан бери маълум. Ҳитойда миллоддан 3000 йил аввал симобни билишган. Оврупода си-

моб ўрта асрларда алкимёгарлар қўлида тажрибалар ўтказиш учун асосий модда сифатида ишлатилган. Лекин тарихий адабиётда симоб ҳақидаги маълумотлар олтин, кумуш, мис, қўрғошин ва темир ҳақидаги маълумотлардан кейин пайдо бўлган. Милоддан 300 йил аввал Теофраст **киноварь** (HgS) дан симоб олишга муваффақ бўлган. Ятрокимё даврида табиблар тиббиётга таркибида симоб бўлган дориларни киритганлар. Илм-фанда (ўлчов асбоблар, термометр, манометр ва ҳоказо), ҳарбий ишда симобнинг вазифаси ниҳоятда муҳим бўлган.

### ХII.9. 1. Рух

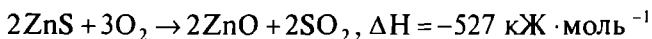
Тартиб рақами 30, атом массаси 65,37. Барқарор изотоплари:  $^{64}\text{Zn}$  (табиий рухнинг 48,87% ини),  $^{66}\text{Zn}$  (табиий рухнинг 27,81% ини),  $^{70}\text{Zn}$  (табиий рухнинг 4,11% ини),  $^{68}\text{Zn}$  (табиий рухнинг 15,68% ини) ва  $^{70}\text{Zn}$  (табиий рухнинг 0,62% ини ташкил этади). Рухнинг радиоактив изотоплари ичида энг муҳими  $^{65}\text{Zn}$  дир, унинг ёрдамида биологик жараёнларда изотоп алмашиниш реакциялари ўрганилган. Бу изотоп радиоактив микроўғитлар таркибига киритилиб, унинг жараёнлардиги вазифаси аниқланади. Уни олиш учун рухни нейтронлар оқими билан бомбардимон қилинади:



Табиатдаги рух минералларидан муҳимлари **рух алдамаси**  $\text{ZnS}$ , **галмей**  $\text{ZnCO}_3$ , **виллемит**  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  дир. Рухнинг кўп минераллари полиметалл маъданлар жумласига киради. Рух маъданлари мис, кумуш, темир, марганец ва айниқса, қўрғошин бирикмалари билан бирга учрайди. Бу маъданларнинг катта уюмлари АҚШ да (Нью-Жерси), МДХ мамлакатларида (Шарқий Қозоғистон, Урал ва Ўрта Осиё), Польша, Белгия ва бошқа мамлакатларда учрайди.

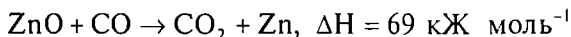
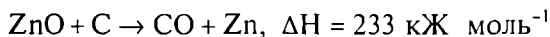
Рух маъдани флотацион усул билан бойитилади, натижада рух концентрати ҳосил қилади.

**Олиниши.** Руда бойитилгандан кейин ҳосил бўлган рух концентрати ҳавода қиздирилиб рух олинади:



Бунда ҳосил бўладиган  $\text{SO}_2$  дан сульфат кислота олишда фойдаланиш мумкин. Бу реакция натижасида жуда кўп иссиқлик ажралиб чиқади, шу сабабли ёниш зарурий температура (худди пирит ёнганидаги каби) бир меъёردа сақланиб туради.

Ҳосил бўлган рух оксидга юқори температурада кўмир кўшиб рух ҳосил қилинади:

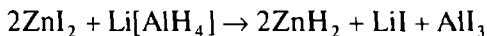


Бу жараён рухнинг қайнаш температураси ( $906^\circ\text{C}$ ) га яқин температурада олиб борилганлиги сабабли, рух буғ ҳолида ажралиб чиқади. У совуқ юзада конденсатлангандан кейин кукун ҳолатидага рух — рух чанги ҳосил бўлади.

Рух оч кулранг гексагонал шаклда кристалланидиган металл, одатдаги температурада мўрт, лекин  $100\text{—}150^\circ\text{C}$  гача қиздирилганда пластик хоссага эга бўлади; бундай рухдан юпқа тахта (лист)лар тайёрлаш мумкин. Рух куруқ ҳавода ўзгармайди. Нам ҳавода ва сувда рухнинг сирти **оксикарбонат**  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  қавати билан қопланади. Бу қават рухни янада оксидланишдан сақлайди.

Рух кислоталар ҳамда кучли ишқорлар билан реакцияга киришади. У амфотер оксид ҳосил қиладиган элемент. Одатдаги шароитда сувни парчаламайди, лекин қаттиқ қиздирилган рух сув буғини парчалайди. Қиздирилганда галогенлар, олтингургурт, фосфор ва бошқа металлмаслар билан реакцияга киришади.

**Рух бирикмалари.** **Рух гидрид.**  $\text{ZnH}_2$  рух йодидга литий алюмогидрид  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади:



У ўз хоссалари билан алюминий гидридга ўхшайди.

**Рух оксид** рухнинг ҳавода ёнишидан ҳосил бўладиган оқ кукуннинг бошқа бирикмалари —  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO})_2$  ларнинг парчаланишидан ҳам  $\text{ZnO}$  ҳосил бўлади.

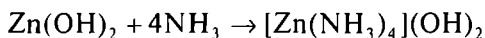
Рух оксид ниҳоятда барқарор бирикма. У кучли қиздирилганда олдин сарғаяди, чунки бунда рухнинг кутбловчилик таъсири кучаяди, кейин яна оқаради. У амфотер модда. Кислота ва ишқорларда эрийди. Рух оксид оқ мой

бўёқ тайёрлашда, резина саноатида, тиббиётда ишлатилади.

Рух оксид кобальт тузлари билан қаттиқ қиздирилса, ўзгарувчан таркибли яшил масса ҳосил бўлади.

Рух оксидни кислоталарда эритиб рухнинг бошқа бирикмалари ҳосил қилинади.

**Рух гидроксид  $Zn(OH)_2$**  — рух тузлари эритмасига ишқор таъсир эттирилганда ҳосил бўладиган оқ аморф чўкма. Сувда эримайди, кислота ва ишқорларда яхши эрийди. Ишқор мўл бўлганида  $Na[Zn(OH)_3]$ ,  $Na_2[Zn(OH)_4]$ ,  $Ba_2[Zn(OH)_6]$ , таркибли комплекс бирикмалар ҳосил бўлади. Рух гидроксид аммоний гидроксид аммоний гидроксид эритмаси билан ҳам комплекс бирикма ҳосил қилади:



**Рух сульфид  $ZnS$**  — рух тузларининг нейтрал эритмаларига водород сульфид таъсир эттирилишидан ҳосил бўлади. Сувда ва сирка кислотада эримайди. Рух сульфид табиатда учрайди ва рух олишда хом ашё сифатида ишлатилади.

Рух сульфиднинг иккита кристалл модификацияси маълум бўлиб, уларнинг бири куб шаклида кристалланадиган  $\alpha = ZnS$  — **сфалерит**, ва иккинчиси — гексагонал шаклида кристалланадиган  $\beta = ZnS$  — **вюрцитдир**

Бу икки модификация  $1020^\circ C$  да энантроп равишда (яъни суюқланиш температурасидан пастда) бир-бирига айланади. Бу иккала кристалларида ҳам рух ва олтингургуртнинг координацион сонлари 4 га тенг.

Рух сульфид маълум шароитда фосфоресценция хоссани намоён қилади. Рух сульфиднинг фосфоресценцияси унинг таркибига оз миқдорда ( $10^{-6}\%$  дан  $10^{-5}\%$  га қадар) оғир металлларнинг сульфидлари (мис сульфид, марганец сульфид) аралашиб қолганидан келиб чиқади. Бундай рух сульфид катод ва рентген нурлари таъсирида шуълаланади. Шунга кўра таркибига мис, кумуш қўшилган рух сульфид кадмий билан аралашма ҳолида телевизион трубкалар, экранлар тайёрлаша ва радиоактив моддаларни аниқлашда қўлланиладиган асбоблар ясашда ишлатилади.

**Рух хлорид  $ZnCl_2$**  сувсиз ҳолатда олиш жуда қийин бўлган оқ гигроскопик модда. У уч молекула сув билан бирга кристалланади. Рухни ёки рух оксидни хлорид кислотада эритиб  $ZnCl_2 \cdot 3H_2O$  олинади. Рух хлориднинг суюқ-

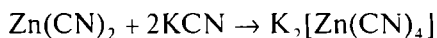
ланиш температураси 318 °С, сувда яхши (25 °С да 100 г сувда 430 г) эрийди. Осонлик билан қўшалок тузлар ҳосил қилади. Масалан,  $2\text{KCl} \cdot \text{ZnCl}_2$  таркибли тузини беқарор координацион тузи  $\text{K}_2[\text{ZnCl}_4]$  деб қараш мумкин.

Рух хлориднинг сувдаги эритмаси кислота хоссасига эга, унинг концентрланган эритмаси пахта толасини эритади. Рух хлорид ёғочни чиришдан сақлашда, гальванопластикада, металлларнинг сиртини тозалашда кимёвий реакцияларда сувни тортиб олувчи восита сифатида қўлланилади.

Рух оксигалогенидлар ҳам ҳосил қилади, масалан,  $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ . Бу модда гексагонель призма шаклида кристалланади.

Рух цианид  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  рух тузи эритмасига цианид кислотанинг бирорта эрувчан тузи эритмасини қўшиши натижасида оқ чўкма ҳолида ҳосил бўлади.

Агар  $\text{KCN}$  дан мўлроқ қўшилса, бу чўкма эриб, комплекс туз ҳосил бўлади:



Рух цианид буюмлар сиртини гальваник усулда рух билан қоплаш учун ишлатилади.

Рухни нитрат кислотада эритиш йўли билан **рух нитрат**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ҳосил қилинади. У олти молекула сув тутган ҳолда кристалланади.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , сувда яхши (18 °С да 100 г сувда 118 г) эрийди.

Рух оксидни суюлтирилган сульфат кислотада эритиб **рух сульфат** олинади. У етти молекула сув билан бирга кристалланади ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) бу модда магний, темир, марганец, кобальт ва никель сульфатлари билан изоморфдир. Рух сульфат сувда яхши (18 °С да 100 г сувда 52,7 г) эрийди.

Рух сульфат эритмаси бошқа металлларни электролитик усулда рух билан қоплашда, тиббиётда, тўқимачилик сааноатида ва бошқа соҳаларда ишлатилади.

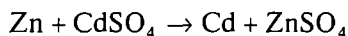
## ХИ.9.2. Кадмий

Кадмийнинг барқарор изотоплари таркибидаги кадмий миқдори қуйидагича:  $^{106}\text{Cd}$  (1,215%),  $^{108}\text{Cd}$  (0,875%),  $^{110}\text{Cd}$  (табиий кадмийда 12,39%),  $^{111}\text{Cd}$  (табиий кадмийда 12,75%),  $^{112}\text{Cd}$  (24,07%),  $^{113}\text{Cd}$  (12,26%),  $^{114}\text{Cd}$  (28,87%) ва  $^{116}\text{Cd}$  (7,58%).

Кадмийнинг бир неча сунъий радиоактив изотоплари олинган. Улардан баъзилари амалий аҳамиятга эга.

Кадмий кўпинча рух рудалари таркибида  $\text{CdCO}_3$  ҳолида 1% гача учрайди.

Кадмий саноатда рух билан бирга олинади. Кадмийни рухдан ажратиш учун кадмий ва рухдан иборат аралашма майдалаб буғлатилади. Кадмийнинг қайнаш температураси рухникидан паст, шунинг учун кадмий рух чанги билан бирга ажралиб чиқади. Рух чангида кадмийнинг миқдори 5% га етади. Рух чангидан кадмийни қуруқ ва ҳўл усуллар билан ажратиб олиш мумкин. Қуруқ усулда рух чангига кокс қўшиб қиздирилади. Бунда ҳосил бўлган буғда кадмий бўлади. У буғни бир неча марта ҳайдаб тоза кадмий олинади. Ҳўл усулда эса таркибида кадмий бўлган рух чанги  $\text{HCl}$  ёки  $\text{H}_2\text{SO}_4$  да эритилади ва ҳосил бўлган эритмадаги кадмий рух билан қайтарилади:



Тоза кадмий олиш учун хомаки кадмий вакуумда ёки водород оқимида буғлантирилади, ёхуд, электролиз усулда тозаланади.

**Хоссалари.** Кадмий юмшоқ, оқ рангли ялтироқ металл, гексагонал шаклда кристалланади. Кадмий стандарт электрод потенциали  $-0,4$  вольт бўлиб, рухникидан ( $-0,76$  В) катта, шунинг учун рух кадмий бирикмаларидан кадмийни сиқиб чиқара олади.

Кадмий ҳам *d*-элемент; у типик металл, бирикмаларида ҳамма вақт икки валентли бўлади. Суюлтирилган кислоталардаги водородни қайтаради.

Кадмий ҳавода оксидланганда унинг сирти оксид парда билан қопланади, чўлгантирилганда қўнғир тусли кадмий оксид ҳосил қилади. Ёнганда  $\text{CdO}$  билан бирга жуда оз миқдорда кадмий пероксид  $\text{CdO}_2$  ҳам ҳосил қилади. Юқори температурада жуда актив металл. Галогенлар билан бирикиб, галогенидларга айланади.

**Кадмий бирикмалари.**  $\text{CdH}_2$  кадмий йодидга  $\text{LiAlH}_4$  таъсир эттириб ҳосил қилинади. У ўз хоссалари билан алюминий гидридга ўхшайди.

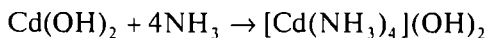
Кадмий иккита кислородли бирикмаси ( $\text{CdO}$  ва  $\text{CdO}_2$ ) маълум бўлиб, булардан фақат  $\text{CdO}$  амалда кўпроқ ишлатилади. Тоза кадмий оксид қўнғир жигарранг бўлиб, ҳаво-



да аста-секин оқаради, чунки ҳаводан  $\text{CO}_2$  ни ютиб оқ рангли  $\text{CdCO}_3$  га айланади. Кадмий оксид сувда оз эрийдиган асос оксиддир. У  $700^\circ\text{C}$  дан юқори парчалана бошлайди. Агар водород атмосферасида  $300^\circ\text{C}$  гача қиздирилса  $\text{CdO}$  қайтарилиб тоза кадмий ҳосил бўлади.

**Кадмий гидроксид**  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  кадмий тузларига ишқор таъсир эттирилганда оқ кристалл чўкма ҳолида ҳосил бўлади. У  $300^\circ\text{C}$  да ўзидан сувни чиқариб  $\text{CdO}$  га айланади.

Кадмий гидроксид аммоний гидроксидда эрийди:



**Кадмий галогенидлари:**  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$  ва  $\text{CdI}_2$  лар кадмий гидроксидга тегишли галоид водород кислотаси таъсири натижасида ҳосил қилинади.

Кадмий фторид  $\text{CdF}_2$  сувда оз эрийди. Кадмий хлорид  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  сувда яхши эрийди. Кадмий бромид  $\text{CdBr}_2$  термик жиҳатидан жуда барқарор модда,  $700^\circ\text{C}$  да парчаланмай буғланади. Кадмий йодид  $\text{CdI}_2$  сувда яхши эрийдиган рангсиз қаттиқ модда, фотографияда ишлатилади. Кадмий йодид координацион бирикмалар ҳосил қилади, масалан,  $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$ .

Кадмий олтингургурт билан  $\text{CdS}$  ҳосил қилади. Бу модда табиатда рух рудаларида кўшимча модда ҳолида учрайди (у **гринокит** деб аталади). Сунъий усулда олинган  $\text{CdS}$ —сарик кристалл модда. Кадмий сульфид термик жиҳатдан барқарор бўлиб, жуда яхши сарик бўёқ сифатида ишлатилади.

**Қўлланилиши.** Металл ҳолидаги кадмий паст температурада суюқланадиган қотишмалар тайёрлашда (масалан, Вуд қотишмасида 12,5% кадмий бўлади), Вестон элементи номли нормал гальваник элемент ҳосил қилишда ишлатилади. Темирнинг сирти кадмий билан қопланса темир зангламайди. Кадмий билан қоплаш рух билан қоплашдан афзал, чунки темирнинг стантарт оксидланиш потенциали кадмийникига яқин. Кадмий атом техникасида катта аҳамиятга эга, унинг масса сони 113 бўлган изотопи султ нейтронларни қамраб олишга қобил бўлганлиги сабабли, кадмий ядро реакторлар учун керакли регулятор тайёрлашда ишлатилади. Кадмийнинг баъзи бирикмалари тиббиётда ишлатилади.

### ХII.9.3. Симоб

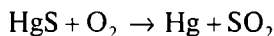
Табиий симоб таркибида симобнинг еттита барқарор изотопи бор:  $^{196}\text{Hg}$  0,146%,  $^{198}\text{Hg}$  10,02%,  $^{199}\text{Hg}$  16,84%,  $^{200}\text{Hg}$  (табиий симобда 23,13%),  $^{201}\text{Hg}$  (табиий симобда 13,22%),  $^{202}\text{Hg}$  29,80%,  $^{204}\text{Hg}$  6,85%.

Симобнинг сунъий йўл билан ҳосил қилинган радиоактив изотоплари орасида  $^{203}\text{Hg}$  (ярим емирилиш даври 46,9 кун) ва  $^{205}\text{Hg}$  (ярим емирилиш даври 5,5 мин.) амалий аҳамиятга эга.

Симоб оғирлик жиҳатидан Ер пўстлоғининг  $7 \cdot 10^{-5}\%$  ини ташкил қилади.

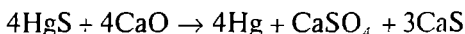
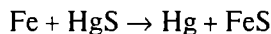
Табиатда симоб баъзан туғма ҳолда, лекин асосан, бирикмалар ҳамда тарқалган. Симобнинг асосий минерали  $\text{HgS}$  киноварь — Испанияда, МДХ мамлакатларида (Кавказ, Украина, Ўрта Осиё), Югославия, Италия ва АҚШ да учрайди. Симобнинг киновардан ташқари яна бошқа минераллари ҳам бор; масалан,  $\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$  (**ливингстонит**),  $\text{HgTe}$ ,  $\text{HgS}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ва ҳоказо.

**Олиниши.** Симоб асосан, техникада пирометаллургия усулида  $\text{HgS}$  дан олинади. Симоб маъдани махсус печда  $700\text{—}800^\circ\text{C}$  да ҳаво иштирокида қиздирилади:

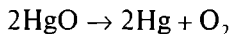


Буғ ҳолида ҳосил қилинган симоб махсус идишга йиғилади, кейин ҳайдаш йўли билан тозаланади.

Симобни олишда баъзан  $\text{HgS}$  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.

$\alpha$ -симоб —  $38,7^\circ\text{C}$  дан то  $-194^\circ\text{C}$  гача мавжуд. У ромбоздрик шаклда кристалланади,  $-194^\circ\text{C}$  дан пастда  $\beta$ -симоб барқарор; у ҳажмий марказлашган гексагонал шаклда

кристалланади. Симоб буғи ниҳоятда заҳарли. Симобнинг электр ўтказувчанлиги миснинг электр ўтказувчанлигининг 58% ини ташкил қилади.

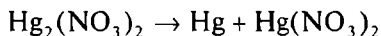
Симоб кўп металлларни эритади. Бундай эритмалар — **амальгамалар** деб аталади. Амальгамалар одатдаги температурада суюқ ёки юшоқ бўлиши билан бошқа қотишмалардан фарқ қилади. Натрий, калий, кумуш, олтин ва бошқа металллар симобда жуда яхши эрийди.

Амальгамаларни физик кимёвий текшириш натижасида уларнинг баъзилари кимёвий бирикмалар эканлиги (масалан,  $\text{KHg}_2$ ,  $\text{NaHg}_2$ ,  $\text{PtHg}$ ,  $\text{AuHg}_2$  ва ҳоказолар), баъзилари қаттиқ эритмалар эканлиги, баъзилари эса шунчаки суюқ аралашма эканлиги аниқланди.

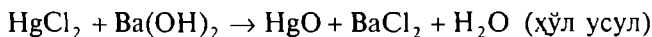
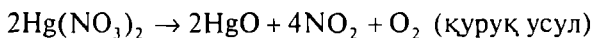
Симоб рух ва кадмийдан бирмунча фарқ қилади. У рухга қараганда бироз секин оксидланади, лекин олтингургурт ва галогенлар билан осон реакцияга киришади (ҳатто совуқда ҳам).

Симобнинг рух ва кадмийдан фарқи яна шундаки, у  $\text{Hg}^{2+}$  ионини ҳам,  $\text{Hg}_2^{2+}$  ионини ҳам ҳосил қила олади. Шунга кўра симоб икки ва бирга тенг бўлган оксидланиш даражасига эга бўлади. Унинг икки қатор бирикмалари —  $\text{HgR}_2$  ва  $\text{Hg}_2\text{R}_2$  маълум (бунда, R — бир валентли қолдиқ).

**Симоб бирикмалари.** Бир валентли симоб бирикмалари диспропорция реакциясига учрайди, натижада улар симобга ва икки валентли симоб бирикмасига парчаланади, масалан:



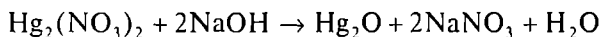
Симоб(II) оксид  $\text{HgO}$  — сариқ ёки қизил рангли кристал модда, зичлиги  $11,14 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , табиатда учрамайди.  $400^\circ\text{C}$  да симоб ва кислородга парчаланади:



Симоб(II) оксид кимёвий препаратлар олишда ишлатилади.

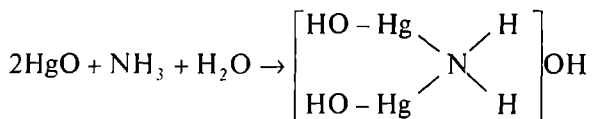
**Симоб (I) оксид**  $\text{Hg}_2\text{O}$  — қора кукун; унинг зичлиги  $9,8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Бу модда термик жиҳатдан ниҳоятда беқарор, ҳатто хона температурасида  $\text{Hg}$  билан  $\text{HgO}$  га парчаланади.

Симоб(I) нитрат эритмасига кучли ишқор қўшилса симоб(I) оксид ҳосил бўлади:

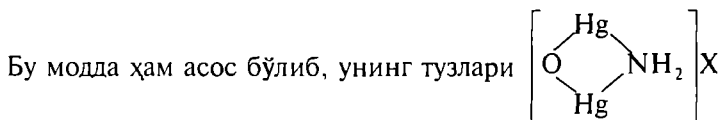
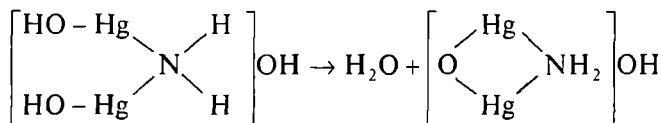


Симобнинг  $\text{Hg}_2\text{O}$  таркибли пероксиди ҳам маълум. У беқарор модда. Симоб гидроксидлари  $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$  ва  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  олинмаган, чунки улар беқарор моддалардир.

Симоб(II) гидроксидга (ва оксидга) аммиак таъсир эттирилса сувда (ва сувдан бошқа эритувчиларда ҳам) эримайдиган оқ микрокристалл кукун ҳосил бўлади:

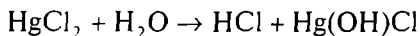


Бу модда асос хоссага эга бўлгани учун **Миллон асоси** деб юритилади; у  $100^\circ\text{C}$  дан юқори температурада сув ажратиб чиқариб, жигарранг маҳсулотга айланади:



таркибига эга (бу ерда, X — бир валентли анион).

**Симоб(II) хлорид  $\text{HgCl}_2$ .** Оқ кристалл модда, зичлиги  $5,44 \text{ г см}^{-3}$ ,  $277\text{—}280^\circ\text{C}$  да суюқланади,  $302^\circ\text{C}$ да қайнаб сублиматлана бошлайди. Унинг ҳосил бўлиш иссиқлиги анча катта ( $\Delta H_f^\circ = -231,4 \text{ кЖ моль}^{-1}$ ) бўлгани учун  $\text{HgCl}_2$  барқарор модладир.  $\text{HgCl}_2$  органик эритувчиларда (спиртда, эфирда, бензолда) яхши, сувда nisбатан ёмон ( $20^\circ\text{C}$  да  $100 \text{ г}$  сувда  $7,4 \text{ г}$ ) эрийди. Кучсиз электролитлар жумласига киради. Сувда гидролизланади.



Шунинг учун унинг сувдаги эритмаси кучли кислота хос-сасига эга.  $\text{HgCl}_2$  ни **сулема** деб ҳам аталади, жуда заҳарли

модда. Сулеманинг суюлтирилган эритмаси дезинфекция мақсадларида ишлатилади. Сулема қўшалок ва координацион (масалан,  $K_2[HgCl_4]$ ,  $K_4[HgCl_6]$ ,  $K[HgCl_3]$ ) тузлар ҳосил қилади.

Сулема симоб(II) оксидга водород хлорид таъсир эттириб олинади.

Сулема эритмасига аммиак қўшилса, сувда эримайдиган оқ чўкма  $Hg(NH_2)Cl$  ҳосил бўлади:



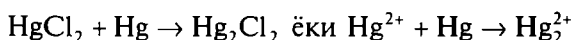
$Hg(NH_2)Cl$  «суюқланмайдиган оқ преципитат» деб аталади, чунки у қиздирилганда суюқланмасдан симоб(I) хлорид, аммиак ва азотга парчаланади; суюлтирилган кучли кислоталарда эрийди.

Сулема эритмасига аммоний тузлари иштирокида аммиак юборилса  $[Hg(NH_3)_2]Cl$  таркибли «суюқланувчи оқ преципитат» ҳосил бўлади. Бу модда қиздирилганда парчаланмай суюқланади.

У ҳам суюлтирилган кучли кислоталарда эрийди; натижада симоб(II) хлорид ва ўша кислотанинг аммонийли тузи ҳосил бўлади.

Иккала преципитат ҳам заҳарли модда; улар тиббиётда ишлатилади.

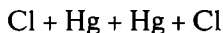
**Симоб(I) хлорид  $Hg_2Cl_2$ .** Сувда ёмон эрийдиган қаттиқ оқ модда. Унинг зичлиги  $7,15 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Сулемани сульфит ангидрид билан қайтариш натижасида  $Hg_2Cl_2$  ҳосил бўлади. Сулема билан симоб аралашмаси қиздирилганда ҳам  $Hg_2Cl_2$  ҳосил бўлади:



Бу реакциянинг мувозанат константаси  $+25^\circ \text{C}$  да

$$K = -\frac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]} = 0,0122$$

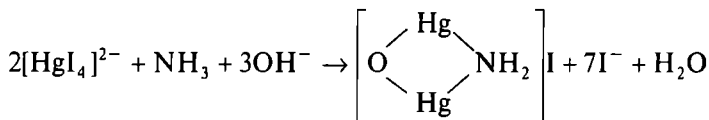
га тенг. Демак, реакция унуми катта эмас.  $Hg_2Cl_2$  **каломель** деб аталади ва тиббиётда ишлатилади. Унинг тузилиш формуласи:



**Симоб(II) бромид  $HgBr_2$**  қаттиқ оқ модда, иссиққа жуда чидамли. Қиздирилганда буғланади, лекин парчаланмайди. Сувда кам эрийди, органик эритувчиларда эса кўп эрийди.

**Симоб(II) йодид  $HgI_2$**  уч хил кўринишда бўлади (қизил, сариқ ва рангсиз) Лаборатория шароитида суюқлантирилган  $Hg(NO_3)_2$  эритмасига оз миқдорда KI эритмасидан қўшилганда тухум сариғи рангини эслатадиган аморф қолдиғи  $HgI_2$  чўкмаси ҳосил бўлади. Шу чўкмани етарли миқдордаги сув билан аралаштириб қайнатилганда эритма рангсизланади. Олинган эритмани уй температурасигача совутилганда жуда чиройли ялтироқ олтин рангли кристаллар ( $HgI_2$ ) ҳосил бўлишини кузатиш мумкин.

Қизил тусли модификацияси одатдаги шароитда энг барқарордир. Симоб(II) йодид координацион бирикмалар ҳосил қилади. Унинг  $K_2[HgI_4]$  таркибли тузининг спиртдаги эритмаси Несслер реактиви номи билан машхур. У  $HgI_2$  билан KI дан ҳосил бўлади. Несслер реактиви аммиак учун сифат реакциясидир:



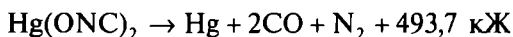
Бу реакция натижасида жигарранг чўкма ҳосил бўлади. Симоб(I) йодид  $Hg_2I_2$  сувда ва спиртта эримайдиган яшил-сариқ кукун,  $120^\circ C$  гача қиздирилганда сублиматланади.  $Hg_2(NO_3)_2$  га KI таъсир эттирилса  $Hg_2I_2$  ҳосил бўлади, бу модда тиббиётда қўлланилади.

**Симоб(II) цианид  $Hg_2(CN)_2$** . Симоб(I) сульфатга KCN таъсир эттирилса симоб(I) цианид ҳосил бўлади.

$0^\circ C$  да 100 г сувда 8 г  $Hg(CN)_2$  эрийди. Симоб(I) цианид жуда кучсиз электролит. Унинг эритмасида симоб ионлари ниҳоятда оз бўлади, уларни ҳатто сезгир реактивлар билан ҳам аниқлаб бўлмайди, бу модда жуда заҳарли.

Бир валентли симоб тузлари қаторига яна  $Hg_2SO_4$ ,  $Hg_2S$ ,  $Hg_2(NO_3)_2$  ва бошқалар киради.

Кучли портловчи модда **қалдиरोқ симоб**  $Hg(ONC)_2$  детонатор сифатида ишлатилади. У қалдироқ кислота  $HO-N-C$  нинг симобли тузи. Қалдироқ кислотанинг ўзи эса цианат кислота  $HO-N-C$  нинг изомеридир. Қалдироқ симоб куруқ ҳолатда портлайди. Унинг портлаш реакцияси қуйидагича:



Қалдироқ симоб иссиқ сувда, спиртда ва аммоний гидроксидда эрийди. Бу моддани олиш учун симоб спирт билан нитрат кислота аралашмасида қиздирилади.

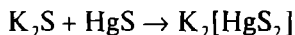
**Симоб (II) нитрат**  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  симобга мўл миқдорда нитрат кислота таъсир эттирилишидан ҳосил бўлади. Сувда гидролизланади.

**Симоб (I) нитрат**  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  сувдаги эритмадан икки молекула сув билан бирга кристалланади  $[\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , гидролизланиб асосли нитратлар ҳосил қилади. Симоб(I) нитрат симобга суюлтирилган нитрат кислота таъсир эттирилишидан ҳосил бўлади. У тиббиётда ишлатилади.

**Симоб (II) сульфид**  $\text{HgS}$  қизил ва қора модификацияларда маълум. Унинг қизил модификацияси табиатда **циннобарит** ёки **киноварь** минерали ҳолида учрайди. Икки валентли симоб тузларига водород сульфид таъсир эттирилса, қора модда  $\text{HgS}$  ҳосил бўлади. У барқарор эмас, у ўзининг қизил модификациясига ўтиши мумкин. Бу жараён монотроп равишда (яъни суюқланиш температурасидан юқорида) содир бўлади.

Симоб(II) сульфид симобнинг олтингугурт билан бевосита бирикишидан ҳосил бўлади.

$\text{HgS}$  сувда кам эрийди, ишқорий ва ишқорий-ер металллар сульфидлари эритмаларида эриб тиотузлар ҳосил қилади, масалан;



**Симоб (II) сульфид**  $\text{HgSO}_4$  — симобни концентранган сульфат кислотата эритиш натижасида ҳосил бўлади. У сувда гидролизга учраб асосли туз ҳосил қилади, ишқорий металлларнинг сульфатлари билан мураккаб комплекслар беради. Ацетилендан сирка альдегид олишда  $\text{HgSO}_4$  катализатор сифатида ишлатилади (Кучеров реакцияси). Ундан симобнинг бошқа бирикмалари тайёрланади.

**Симоб (I) сульфид**  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  сувда оз эрийдиган рангсиз моноклиник кристалл модда.  $\text{Hg}_2^{2+}$  ионлари бўлган эритмага сульфат ионлари қўшилса  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ҳосил бўлади. Симобга концентранган сульфат кислота таъсир эттирилганда ҳам  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ҳосил бўлади.

**Симоб (I) карбонат**  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  бир валентли симоб тузлари эритмасига ишқорий металлларнинг карбонат-

ларини таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади. Симоб(I) карбонат осонлик билан симобга, симоб(II) оксид ва карбонат ангидридга ажралади.

**Симоб (II) карбонат**  $\text{HgCO}_3$  шу вақтга қадар нейтрал ҳолатда олинган эмас. Икки валентли симоб тузлари эритмасига ишқорий металлларнинг карбонатлари таъсир эттирилганида ўзгарувчан таркибли оксикарбонатлар чўкмаси ҳосил бўлади.

**Симоб ва симоб бирикмаларининг ишлатилиши.** Симоб турли мақсадларда ишлатилади. Тоза симоб барометр, термометр, симоб-каврц ва люминофор 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 ажратиб олишда ишлатилади. Симобдан киноварь, қалдироқ 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. **Қ. Аҳмеров, А. Жалилов, А. Исмоилов.** Умумий ва аноорганик химия. Тошкент. «Ўқитувчи». 1988 й.
7. **Дж. Хьюи.** Неорганическая химия. М. «Мир» 1987 г.
8. **Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.** «Основы неорганической химии» М. «Мир», 1979 г.
9. **Л. Полинг.** Общая химия. «Мир». Москва, 1974 г.
10. **Ҳ. Р. Раҳимов.** Аноорганик химия. Тошкент «Ўқитувчи» нашриёти, 1984 й.
11. Химический энциклопедический словарь Изд. «Советская энциклопедия» М. 1983 й.
12. «Аноорганикум» 1,2 томлар. Москва «Мир» 1984 й.
13. **Л. Мартыненко, В. И. Спицын** «Избранные главы неорганической химии. Выпуск 1. Издательство Московского университета, 1986 г.
14. **Н. А. Парпиев., Ҳ. Р. Раҳимов., А. Г. Муфтахов.** Аноорганик кимё. Назарий асослари. Тошкент «Ўзбекистон», 2000 й.

## Қўшимча адабиётлар

1. **М. Х. Карапетянц.** Введение в теорию химических процессов. 1981 г.
2. **Крестов Г. А.** Теоретические основы неорганической химии, 1982 г.
3. **К. Сайто.** Химия и периодическая система, 1982 г.
4. **Л. И. Мартыненко и В. И. Спицын.** Методические аспекты курса неорганической химии М. Изд. МГУ, 1983 г.

## ПРЕДМЕТ КЎРСАТКИЧЛАРИ

- Агат 344  
Аддуктлар 148  
Авиценнит 541  
Адсорбент 204  
Азеотроп аралашмалар 49, 56  
Азид кислота 216, 146  
Азот 135-137  
Азот оксидлари 149  
Азот(I) оксид 149  
Азот(II) оксид 151  
Азот(III) оксид 153  
Азот(IV) оксид 153  
Азот(IV) оксид димери 154  
Азот(V) оксид 226, 227  
Азотли ўғитлар 161  
Азофоска (нитрофоска) 177  
Аквакомплекслар 275  
Аквамарин 315  
Аксинит 340  
Актив азот 137  
Активланган кўмир 204  
Актиноид киришим 334, 379  
Актиноидлар 334, 364  
Алангаланиш температураси 89  
Александрит (хризоберил) 315  
Аллотропик шакл кўринишлар 9  
Алнико қотишмаси 454  
Алунит 342  
Алюминий(I) оксид 529  
Алюминий, олиниши, хоссалари бирикмалари 523-532  
Алюминийли аччиқтош 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 синфлари 13-1  
Анорганик полимер 249  
Антимонат кислота 280  
Антимонидлар 186  
Антимонил катиони 186  
Антимонилгидроксид 279  
Антихлор (тиосульфатга қаранг)  
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 (γ-феррат) 701, 445  
Аффинаж 459  
Ацетиленидлар 208  
Аччиқ 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 (оғир) шпат 145, 492  
Барит суви 324, 328  
Байерит 343  
Бастнезит 374  
Бешхлорли фосфор 248  
Брейтгауптит 186  
Браунит 418  
Броматометрия 70  
Брукит 385  
Бром группачаси 64  
Бром карналлит 65  
Бром сильвинит 65  
Бромнинг кислородли бирикмалари 101-105  
Биотит 349  
Бор карбид 340  
Бор тетрафторид 339  
Боразол 338  
Борат кислота 336  
Боридлар 336  
Борит 202  
Боксит 265, 341, 342

Бура 306, 336  
Бўр 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 ялтироғи 191  
Висмутил катиони 193  
Висмутил нитрат 193  
Висмутил оксикатиони 192  
Висмут бирикмаларининг заҳарлиги 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 қотишмаси 192

Галенит 247  
Гербицидлар 195  
Германат 238  
Германий бирикмалари 352  
Германит 338  
Герсдорфит 454  
Галенит 244  
Галидлар (галогенидлар) 21, 38  
Галит 51, 306, 347, 462  
Галогенлараро бирикмалар 79, 80  
Гексагональ панжара 270  
Гексагидроксоантимонат кислота 190

Гексасиликат кислота 347  
Гексатионат кислота 120  
Гексафторсиликат кислота 229  
Гальмей 266, 477  
Гемиморфий 233  
Гемоглобин 711  
Гессит (кумуш теллурид) 127  
Гетерополианионлар 353  
Гетерокатенлар 352  
Гомокатенлар 352  
Гаусманит 418  
Гранитлар 235, 322  
Гриноцит 482  
Гигант молекулалар 9  
Глазерит 306  
Гилтупроқ 353  
Гидразин 146, 148  
Гидразин гидрат 146  
Гидридлар 10, 15  
Гидрокарбонатлар 320  
Гидраргиллит 343  
Гидрид-алюминат 321  
Гидрид-борат 321  
Гидроксоний катиони 86  
Гидроксидлар 218  
Гидроксилапатит 162  
Гидроксиламин 145  
Гидрометаллургия 396  
Гипойодит кислота 77  
Гипосульфит 115, 176  
Гипохлоритлар 58  
Гипофосфит кислота 171  
Гипс 97, 266  
Глаубер тузи (Мирабалитга қаранг)  
Гнейслар 322

δ-боғланиш  
Дала шпати 235, 341  
Декаборан 337  
Диарсин 266  
Диборан 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 элементлари (галогенлар) 57  
Еттинчи группа элементлари (галогенлар) 56-57  
Ёнувчи сланецлар 298  
Ёқлари марказлашган куб панжара 270  
Ёқут 342

Жавель суви 59  
Жез 476  
Жезказганит 426

Зар суви 274  
Заҳарли 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) тупроқ 229  
Ишқорий металлар 298  
Ички даврийлик 364  
Ичимлик сода 216

Йод 71  
Йодат кислота 77  
Йод нитрид 143  
Йод(I) перхлорат 78  
Йод(I) цианид 76  
Йод(I) хлорат 78  
Йоднинг кислородли бирикмалари 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  
Карнотит 329, 379, 396  
Калаверит 127, 467  
Кальций карбонат 218  
Калий бирикмалари 310  
Калий антимонил тартрат 277  
Калий ионига сифат реакция 472  
Калий пероксид 470  
Калий 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  
Клевент 254  
Клинкер 324  
Клозо-бирикма 356  
Киноварь 266, 477, 483  
Кислород 129  
Кислород фторид 39, 44, 50  
Кислород дифторид 50  
Кобальт  $\pi$ -кислота 705  
Кобальт галогенидлари 697

Кобальтин 432  
Кобальт хоссалари 584  
Кобальт ялитроги 432  
Кобальтнинг кислородли бирик-  
малари 686  
Коррозия 287  
Коррозион активатор 291  
Коррозион ингибитор 291  
Коррозия газли 288  
Коррозия кимёвий 288  
Корунд 341, 342, 344  
Колчеданлар 96, 348  
Коллоид олтингугурт 151  
 $\pi$ -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  
«Куддирувчи газ» 149  
Кукун металлургия 651  
Кулранг чўян 433  
Куприт 467  
Купорос мойи 167  
Кумуш теллурид (гессит) 188  
Кумуш хлорид 467  
Кучланишлар қатори 275  
Кюри нуқтаси 453  
Кўп ўзақли карбониллар 557  
Кўп ўзақли нитрозил 557  
  
Лаурит 351  
Лаборак суви 59  
Лантаноид киришим 334  
Лантаноидлар 334, 363, 374, 578  
Леблан усули 218  
Легирланган пўлат 435

Легирловчи металллар 703-6  
Левингстонит 483  
Ледобурит 702, 703-а  
Лейнофос 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  
Магnezит 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  
Металлюмбатлар 248  
Металларни коррозиядан сақлаш  
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 кўкарти-  
риш  
Металларнинг стандарт электрод  
потенциали 412  
Металларнинг умумий хоссала-  
ри 385 387

Металларнинг электрофиллик  
хоссалари 406  
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  
Микроўғитлар 177  
Миллерит 432, 454  
Миллон асоси 485  
Мис колчедани 96, 123, 266  
Мис колчедани 144, 395, 467  
Мис ялтироғи 96, 266, 467  
Мишьяк 177  
Мишьякнинг аллотропик шакл-  
лари 178, 179  
Мишьякнинг водородли бирик-  
малари 179  
Мишьяк галогенидлари 181  
Мишьяк бирикмаларининг за-  
ҳарлилиги 194  
Мишьяк пирити 178  
Мишьяк сульфидлари 183  
Мишьякнинг кислородли би-  
рикмалари 182  
Мор тузи 439  
Мортенсит 447  
Молибденит иони 415  
Молибден бирикмалари 413-415  
Молибден ялтироғи 413  
Молибденит 413  
Монельметалл 455  
Монацит 254, 374, 379  
Монацитли қум 578  
Моногерман 239  
Моногидрат 112  
Моноклиник (призматик) ол-  
тингугурт 98  
Моносилан 228  
Монотроп ўзгаришлар 100  
Мусковит 234, 341

Натрий гидрокарбонат 218  
Натрийли дала шпати 341  
Натрий гексаметафосфат 436  
Натрий бирикмалари 307-309

- Натрийтиоантимонат 281  
 Натрий тетрагидрат 116  
 Натролит 350  
 Нейзильбер 455  
 Нематоцидлар 289  
 Несслер реактиви 487, 145  
 Нефелин 341  
 Нефть 214  
 Нидо бирикмалар 356, 358  
 Никелин 455  
 Никель галогенидлари 397  
 Никель карбидлари  
 Ниландер реактиви 191  
 Никонел 456  
 Ниобатлар 404  
 Нимоник 456  
 Нитрат кислота 142, 162, 237  
 Нитридлар 21, 22  
 Нитрит кислота 153, 155  
 Нитрозил комплекслар 152  
 Нитрозилгалогенидлар 152  
 Нитрозилсульфат кислота 115  
 Нитроний нитрат 115  
 Нитроний катиони 155  
 Нитрозоний тузлари 154  
 Нитрофоска (азофоскага,  
 қаранг)  
 Нихроль 455  
 Нодир газлар 7, 11  
 Новшадил спирти 203
- Олтингугурт жигари 101, 246  
 Олтингугурт оксихлорид 122  
 «Олтин ҳал» 363  
 Озон 90, 135  
 Озон дифторид 50  
 Оғир шпат 97, 216, 327  
 Оливин 319  
 Оксидлар 15, 16, 133  
 Оксидирлаш 200  
 Оксоарсенит 271  
 Оксо-катионлар 275  
 Октазон 148  
 Олтинчи группа р-элементлари  
 хоссалари 124  
 Олтингугурт 96  
 Олтингугурт галогенидлари 120  
 Олтингугурт гексафторид 121  
 Олтингугурт дихлорид 178  
 Олтингугурт оксигалогенидлари  
 177
- Олтингугурт монобромид 122  
 Олтингугурт тетранитрид 123  
 Олтингугурт тетрахлорид 178  
 Олтингугурт тетрафторид 121  
 Олтингугурт фторидлари 178  
 Олтингугурт(1) оксид 108  
 Олтингугуртнинг аллотропик  
 шакллари 7  
 Олтингугуртнинг ҳолат диаграм-  
 маси 99  
 Ортоклаз 235  
 Ортоклаюмбатлар 248  
 Ортованадатлар 624  
 Ортоарсенат кислота 183  
 Ортоарсенит кислота 268  
 Ортоантимонат кислота (гекса-  
 гидроксоантимонат кислота)  
 190  
 Ортоклаз (дала шпати) 225, 309,  
 341  
 Ортопериодат кислота 76  
 Ортосиликат кислота 230  
 Ортотеллулат кислота 129  
 Ортофосфат кислота 173  
 Олеум 111  
 Официдлар 289  
 Оҳак 324  
 Оҳактош 200, 216, 322  
 Оқ чўян - 433  
 Оқ фосфор 163  
 п-боғланиш 3  
 Рп-Рп-боғланиш 6  
 р-орбиталлар 3
- Патронит 396  
 Перкислоталарнинг таққосий  
 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  
 Пентландит 454  
 Пассивланиш 159

Пестицидлар 194  
Петалит 301  
Пираргирит 467  
Пирстринлар 289  
Пированадатлар 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  
Поллукс 312  
Полинг назарияси 261, 262  
Полимер гидридлар 54  
Полисиликат кислота 231, 232  
Полисульфанлар 105  
Полисульфат кислоталар 167  
Полисульфатлар 168  
Полисульфидлар 104  
Политионат кислоталар 117, 176  
Полифосфазенлар 355  
Полифосфат кислота 175  
Полонидлар 130  
Полоний 130  
Поташ 216, 218, 325  
Преципитат 176, 486  
Промоторлар 138  
Протонакцептор 22

$P_4$  (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) олтингургурт 98

Рубидий гидротартрати 472  
Рубидий бирикмалари 312-313  
Рутил 385, 389  
Рух алдамаси 266, 477  
Рух сульфид 124  
Рух ялтироғи 96  
 $\sigma$ -боғланиш 3

«Сууюқланмайдиган оқ преципитат» 486  
«Сууюқланувчан оқ преципитат» 486  
Сегнет тузи 283, 474  
Селен 123  
Селенидлар 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  $\alpha$ -шакли 360  
Станнат кислота  $\beta$ -шакли 360  
Станнат кислота 360  
Станнитлар 241  
Стибат кислота 133  
Стронцианит 325  
Сфалерит 348, 477  
Сувсиз сода 216  
Сувнинг муваққат қаттиқлиги 492  
Сурик 248  
Сурьма 185  
Сурьма бирикмаларининг заҳарлиги 194  
Сурьма аллотропияси 274  
Сурьма сульфидлари 281  
Сурьма ялтироғи 186, 274  
Сурьма(III) оксид 189



Сурьма(III) хлорид 277  
Сурьма(V) оксид 280  
Сурьма(V) хлорид 188  
Сурьманинг галогенидлари 188  
Сурьманинг кислотодли бирик-  
малари 189  
Сурьманинг водородли бирикма-  
си (стибин) 187  
Сулема 485, 486  
Сульфанлар 105  
Сульфат ангидрид 109  
Сульфат кислота 112  
Сульфатлар 113  
Сульфидлар 19-21-26  
Сульфит ангидрид 110  
Сульфоксил кислота 118  
Суперфосфат 175  
Суяк кумири 204  
Суяқланиш диаграммаси 293  
Сўндирилган оҳак 324  
s-орбиталлар 3

Тавсифий валентлик 42  
Тальк 349  
Танталатлар 404  
Танталит 402  
Тақсимланиш қонуни 74  
Тербий туркумчаси 363  
Термик фосфат кислота 174  
Термофосфатлар 176  
Теллур 187  
Теллур галогенидлари 190  
Теллур гидриди 126  
Теллурид кислота 188  
Теллуридлар 20  
Теллурид кислотаси 128, 129  
 $\alpha$ - ва  $\beta$ - теллуридлар 189  
Темир кабири 433, 446  
Темир колчедали 96, 123  
Темир шпат 200  
Тетраборан 337  
Тетраборат кислота 339  
Тетразин 148  
Триазин 148  
Триазен 148  
Тетраполифосфат 253  
Тетрасиликат кислота 347  
Тетрахлорметан 224  
Тетратионат кислота 116, 120  
Тетраэтилқўрғошин 249

Тритионат кислота 120  
Тремолит 349  
 $\alpha$ -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  
Тиотузлар 158  
Тоғ биллури 235  
Торианит 254, 376  
Торит 379  
Тортвейтит 370  
Тош туз 306  
Тузсимон фосфидлар 106  
Турнбул зангориси 439  
Тунгстен 405  
Тувовчи нитрат кислота 158  
Туямуонит 379, 396  
Тўлиқ ўхшаш элементлар 42, 199  
Тўлиқсиз ўхшаш элементлар 42, 199

Углерод субоксид 212  
Углерод(II) оксид 209  
Углерод(IV) оксид 213  
Углерод(IV) сульфид 224  
Углероднинг аллотропик шакл-  
лари 201  
Ульманит 454  
Ультрамарин 236, 351  
Уранит 379  
Уранил хлорид 334  
Уранил нитрат 334  
Уч ўлчамли фазовий силикатлар  
349

Фарадей қонунлари 282  
«Фосфор жигари» 246  
f-орбиталлар 3  
Ферратлар 436  
 $\alpha$ -феррит 438

Фазовий тўрлар 235  
Ферритлар 438, 445, 446  
Феррованадий 397  
Феррониобий 403  
Ферросилиций 226, 228, 342  
Ферротантал 403  
Феррохром 407  
Ферротитан 386  
Феруза 342  
Фелинг реакцияси 474  
Фенакит 232, 315  
Физик-кимёвий анализ 293  
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  
Фунгицидлар 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

498

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 пероксокислоталари 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  
Чизиғи ликвидус 447  
Чизиғи солидус 447  
Чили селитраси 135, 306  
Чирксимон уран рудаси 588/329

Шеелит 415  
Шлак қават 432  
Шихта 432  
Шиша дераза 352  
Шох 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  $\alpha$ -шакли 357  
Қалай  $\beta$ -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 шаклла-  
ри 7  
Қаттиқлик даражаси 197  
Қизил темиртош 265  
Қизил фосфор 164  
Қора порох 161  
Қора фосфор 164  
Қуйма пўлат 433  
Қўрғошин азид 147  
Қўрғошин галогенидлар 368  
Қўрғошин бирикмалари 245  
Қўрғошин аккумулятори 249  
Қўрғошин ацетат 247  
Қўрғошин ортоплюмбати 249  
Қўрғошин(II) галогенидлар 247  
Қўрғошин(II) оксид 246  
Қўрғошин ялтироғи 96, 266  
Қўрғошин(II) сульфид 247, 248,  
368  
Қўрғошин(IV) галогенидлар 249  
Қўрғошин(IV) гидрид 247  
Қўрғошин(IV) оксид 247  
Қўрғошин теллуриди 129  
Қўрғошин ялтироғи 244  
Қўнғир темир тош 265  
Қўш суперфосфат 176  
Қўшэлсктр қавоқ 276  
  
Ҳинд селитраси 135  
Ҳолат диаграммаси 293

## МУНДАРИЖА

Сўз боши	3
Муқаддима	5
<b>I боб. Кимёвий моддалар ва кимёвий элементлар</b> .....	<b>6</b>
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
<b>II боб. Даврий системанинг асосий группача элементлари</b>	<b>25</b>
II.1. Асосий группача элементларининг умумий тавсифи	25
II.2. Водород .....	28
II.3. Водороднинг бошқа элементлар билан ҳосил қилган бирикмалари. Гидридлар.	33
<b>III боб. Даврий системанинг VII группа элементлари</b>	<b>38</b>
III.1. VII группа элементларининг умумий тавсифи	38
III.2. Фтор ва унинг бирикмалари .....	42
III.2.1. Фторнинг бошқа галогенлардан фарқи	46
III.2.2. Водород фторид .....	47
III.2.3. Фторнинг кислородли ва бошқа бирикмалари	49
III.3. Хлор ва унинг бирикмалари	51
III.3.1. Водород хлорид	55
III.3.2. Хлорнинг кислородли бирикмалари	58
III.4. Бром группачаси	64
III.4.1. Бром Вг .....	65
III.4.2. Водород бромид .....	67
III.4.3. Бромнинг кислородли бирикмалари	68
III.5. Йод ва унинг бирикмалари .....	71

III.6. Модданинг ўзаро аралашмайдиган икки эритувчи қатлами орасида тақсимланиш қонуни .....	74
III.7. Водород йодид .....	74
III.7.1. Йоднинг кислородли бирикмалари	75
III.8. Астат	78
III.9. Галогенларнинг ўзаро ҳосил қилган бирикмалари	79
<b>IV боб. Д. И. Менделеев Даврий системасининг VI группа элементлари .....</b>	<b>82</b>
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. Олтингугурт	96
IV.3.1. Водород сульфид	102
IV.3.2. Сульфанлар .....	105
IV.3.3. Олтингугуртнинг кислородли бирикмалари	105
✓ IV.3.4. Сульфат ангидрид .....	109
✓ IV.3.5. Сульфат кислота	112
IV.3.6. Тиосульфат кислота .....	115
IV.3.7. Олтингугуртнинг бошқа кислородли бирикмалари	117
IV.3.8. Олтингугуртнинг галогенид ва оксигалогенидлари	120
IV.3.9. Олтингугуртнинг азотли бирикмалари	123
IV.4. Селен	123
IV.5. Теллур	127
IV.6. Полоний	130
<b>V боб. Даврий системанинг бешинчи группа элементлари</b>	<b>131</b>
V.1. Элементларнинг умумий тавсифи	131
V.2. Азот	135
V.2.1. Азотнинг водородли бирикмалари	137
V.2.2. Аммоний тузлари	144
V.2.3. Гидроксиламин .....	145
✓ V.2.4. Гидразин .....	146
✓ V.2.5. Азид кислота .....	146
V.2.6. Азотнинг кислородли бирикмалари	149
V.2.7. Нитрат кислота .....	155
V.2.8. Нитрат кислота .....	157
V.3. Фосфор	162
V.3.1. Фосфорнинг хоссалари.	163
V.3.2. Фосфорнинг водородли бирикмалари.	166
V.3.3. Фосфорнинг галогенидлари.	167
V.3.4. Фосфорнинг сульфидлари	169
✓ V.3.5. Фосфор оксидлари ва кислоталар	170
✓ V.3.6. Фосфат кислоталар.	172
V.3.7. Фосфорли ўғитлар .....	175
V.4. 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 хўжалик зараркунандаларига қарши ишлатиладиган кимёвий моддалар	194
<b>VI боб. Даврий системанинг тўртинчи группа элементлари</b>	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. Карбидлар .....	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 олtingугуртли 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
<b>VII боб. Даврий системанинг VIII группа элементлари</b>	251
VII.1. Группанинг умумий тавсифи	251
VII.2. VIII группанинг бош группача элементлари	253
VII.3. Ксенон	255
VII.4. Криптон .....	257
<b>VIII боб. Металлар</b>	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 ўзаро 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
<b>IX боб. Даврий системанинг биринчи группа элементлари</b>	<b>298</b>
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
<b>X боб. Даврий системанинг иккинчи группа элементлари</b>	<b>313</b>
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
<b>XI боб. Даврий системанинг учинчи группа элементлари</b>	<b>330</b>
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
<b>XII боб. Ёнаки группача элементлари</b>	<b>362</b>
XII.1. Даврий система ёнаки группача элементларининг умумий тавсифи	362
XII.1.1. IV давр ораліқ d-элементларнинг физик хоссалари	366
XII.1.2. Даврий жадвалнинг IIIБ 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 .....	386
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. VIIА группачаси элементлари. Радий .....	474
XII.9.1. Радий .....	476
XII.9.2. Радий .....	479
XII.9.3. Оймоб .....	482
Фойдаланилган адабиётлар .....	489
Предмет курсаткич .....	490





