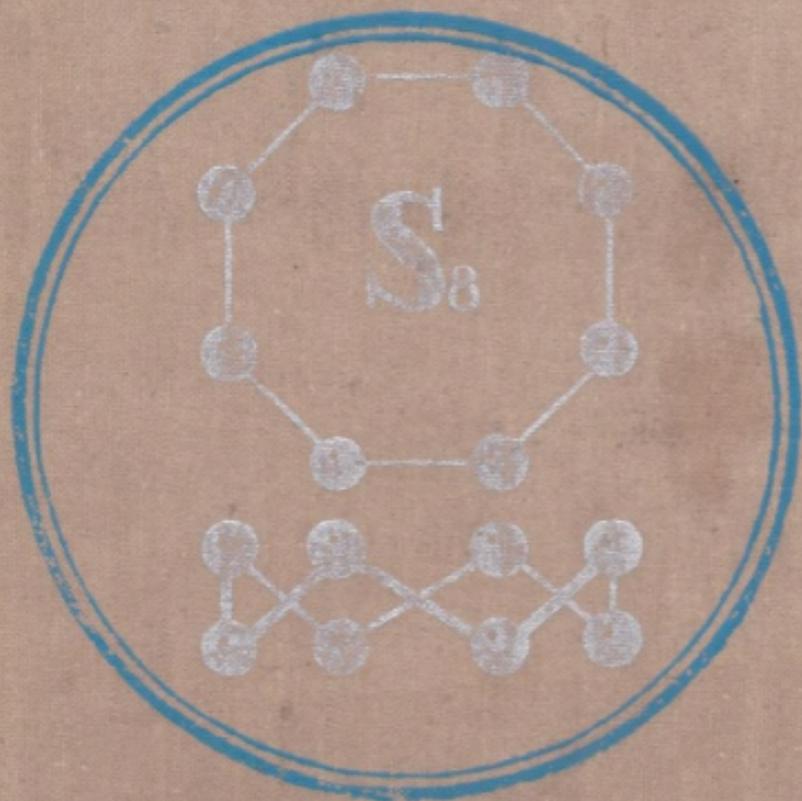


Ҷ.Р. РАҶИМОВ

АНОРГАНИК ХИМИЯ



«Ўқитувчи» нашриёти, 1974

На узбекском языке

РАХИМОВ ХАКИМ РАХИМОВИЧ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Учебник для ВУЗов

Издательство «Ўқитувчи»
Ташкент — 1974

Ученый редактор Ж. Фаёзов

Авторы: М. Иногамова, Ж. Фаёзов,

К. Турдиева

Муқова расоми Х. Аҳмаджанов

Техредактор Э. Вильданова

Корректорлар: Д. Нуриддинова, А. Имомназаров

Книга берилди 8/IV-1974 й. Босилган рухсат этилди 20/XII-1974 й. Қогоз № 3. 60×90¹/₁₆.
Б. л. 26,5. Нашр. л. 28,0. Тиражи 8000. Р—22455. «Ўқитувчи» нашриёти. Тошкент.
Навой кўчаси, 30. Шартнома 40—74. Баҳоси 78 т. Муқоваси 20 т.

Министрлар Советининг нашриётлар, полиграфия ва китоб савдоси ишлари Давлат
нотетининг Тошкент полиграфия комбинати. Тошкент, Навой кўчаси, 30. 1974 й. Зак. № 3.

Полиграфкомбинат Государственного Комитета Совета Министров У по делам изда-
тельств, полиграфии и книжной торговли. Ташкент. Навои, 30.

20502 № 296

5—74

М—353—06—74

ХИМИЯНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ ВА ҚОНУНЛАРИ. АТОМ-МОЛЕКУЛЯР ТАЪЛИМОТ

1- §. Химия фани ва унинг вазифалари. Химия — табиат ҳақидаги фан бўлиб, у бошқа табиёт фанлари (физика, биология, минералогия) каби моддий жисмлар тўғрисида бизга атрофлича маълумот беради; у жонли ва жонсиз табиатни ташкил этган моддаларни, уларнинг хоссаларини, тузилишини, бир-бирига айланишини, шулар натижасида рўй берадиган ўзгаришларни ва бу ўзгаришлар орасидаги боғланишларни текширади.

Қисқа қилиб айтганда, *химия — моддалар ва уларда бўладиган ўзгаришлар ҳақидаги фандир.*

Химиявий ўзгаришларда (реакцияларда) *дастлабки моддалардан*, яъни хом ашёдан бошқа таркибга ва бошқа хоссаларга эга бўлган *маҳсулотлар* олинади.

Химиявий ўзгаришларда, албатта, дастлабки моддаларнинг таркиби ўзгаради, физикавий ўзгаришларда эса бу ҳол кузатилмайди.

Химиявий процессларнинг бориши реакцияда иштирок этадиган моддаларнинг таркибига, уларни ташкил этувчи заррачаларнинг тузилишига боғлиқ. Шунинг учун моддаларнинг тузилиши билан уларнинг реакцияга кириши олиш қобилияти орасидаги боғланишни ўрганиш катта аҳамиятга эга. Биз химиявий процессларни маълум мақсад билан амалга оширишимиз ва уларни ўзимиз учун керакли томонга йўналтириб, исталган физикавий, химиявий, биологик ва ҳоказо хоссаларга эга бўлган моддалар ҳосил қилишимиз мумкин. Химиклар моддаларнинг тузилиши билан уларнинг хоссалари орасидаги боғланишни ўрганишда физика, математика ва бошқа фанларнинг усулларидан кенг фойдаланадилар.

Инсонлар бундан бир неча минг йил аввалданок, рудалардан металллар ажратиб олишда, металлларнинг қотишмаларини тайёрлаш, шиша пишириш ва шунга ўхшаш ишларда химиявий ҳодисалардан кенг фойдаланиб келганлар. Рус олими М. В. Ломоносов ўзининг 1751 йилда нашр этилган «Химиянинг фойдаси ҳақида икки оғиз сўз» («Слово о пользе химии») номли асарида «Химия ўз қўлларини инсон эҳтиёжи билан боғлиқ бўлган ҳамма ишларга чўзмоқда. Қаерга қарамайлик, қаерга назар солмайлик, ҳамма ерда бизнинг кўз олдимизда химиянинг татбиқ этилишидан қўлга киритилган ютуқлар гавдаланади» деган эди. Химиявий билимлардан фойдаланиб, янги-янги хоссаларга эга бўлган моддалар ҳосил этиш, шунингдек, табиатда учрамайдиган ажойиб хоссали маҳсулотлар тайёрлаш имконияти яратилмоқда.

Химия халқ хўжалигининг барча соҳаларида кенг қўлланилмоқда; ҳозирги вақтда турмушни химиясиз тасаввур қилиш мумкин эмас. Химия саноати синтетик толалар, пластмассалар, дори-дармон, қишлоқ хўжалиги учун минерал ўғитлар, экин зараркунандаларига қарши ишлатиладиган воситалар ва бошқа моддалар ишлаб чиқариб, халқ хўжалигининг барча тармоқларини зарурий маҳсулотлар билан таъминлаб турибди.

Мамлакатимизда химия саноати учун зарур бўлган хом ашё — нефть, тошкўмир, табиий газ, минерал туз ва рудаларнинг мўл-кўллиги химиявий маҳсулотларнинг янги-янги навларини яратишга катта имкон беради.

да замонавий химия саноати биринчи беш йилликнинг ба-жарилиши натижасида (1928 — 1932 йиллар) рўёбга келди ва тез ривожланди; унинг маҳсулоти 1941 йилда мамлакатнинг революциядан аввал ишлаб чиқарган маҳсулотидан 20 марта ортиқ бўлди. Улуғ Ватан уруши мамлакатимиз химия саноатига катта шикаст етказди. Лекин урушдан кейинги беш йил ичида химия саноати тикланди ва урушдан аввалги маҳсулотга нисбатан кўпроқ маҳсулот бера бошлади. Бу саноат, айниқса нинг ХХІ съезидан кейин тез суръатлар билан ривожланди, синтетик материаллар ишлаб чиқариш йўлга қўйилди.

Химия саноатининг тез ривожланиши коммунизмнинг моддий-техникавий базасини яратишда энг муҳим шартлардан бири эканлигини назарда тутиб, нинг ХХІІ съезди химиядан халқ хўжалигида фойдаланиш ва қишлоқ хўжалигини рационал равишда ҳар тарафлама химиялаштириш ҳақида программа қабул қилди.

Мамлакатимизда қишлоқ хўжалик ва саноатни химиялаштириш иши Программасига мувофиқ амалга оширилмоқда. Замонавий химия халқимиз ҳаётининг фаровонлигини юксалтиришга ҳар тарафлама ёрдам бермоқда.

нинг бошқа республикаларидаги каби Ўзбекистонда ҳам химия ва химия саноати ривож топди. даги илмий тадқиқот институтларида ва ўнлаб олий ўқув юртларининг кафедраларида химия фанининг барча тармоқлари (анорганик, органик, аналитик, физикавий ва техникавий химиялар) тараққий этди; юқори малакали мутахассислар етишиб чиқди. нинг бир неча шаҳарларида химия заводлари қурилди. Чирчиқ электрохимия комбинати, Қўқон, Самарқанд, Фарғона, Навоий ва Олмалиқдаги химия заводлари халқ хўжалигини керакли материаллар билан хусусан қишлоқ хўжалигимизни зарурий ўғитлар (аммоний-ли суперфосфат, селитра, мураккаб ва микроўғитлар) билан таъминламоқда.

2-§. Материя ва модда. Юқорида химия моддалар ва уларнинг ўзгаришлари ҳақидаги фан деб айтиб ўтилди. Химиявий тоза модда айна шароитда ўзгармас физикавий хоссалар билан характерланади. Моддалар сони жуда кўп. Уларни ўрганишда моддаларнинг турли хоссаларига асосланиб, бир неча синфларга бўлинади. Бизга маълум бўлган барча моддалар биринчи навбатда қуйидаги

тўрт группага: 1) элементар заррачалар, 2) оддий моддалар, 3) мураккаб моддалар (ёки химиявий бирикмалар) ва 4) аралашмаларга бўлинади.

Элементар заррачалар (масалан, электрон, протон, нейтрон, позитрон, нейтрино, мезон ва ҳоказолар) сони юзтадан ортиқ.

Оддий модда—химиявий элементнинг эркин ҳолда мавжуд бўла оладиган тури бўлиб, ҳар қайси оддий модда фақат бир элементдан тузилгандир. Оддий моддаларнинг сони 400 дан ортиқ. Химиявий элементлар эса 105 та.

Мураккаб моддалар ёки химиявий бирикмалар — ўзаро маълум нисбатларда бириккан икки ёки бир неча элементдан ташкил топади. Уларнинг сони жуда ҳам кўп, фақат аорганик моддаларнинг ўзи 200 мингдан ортиқ, органик моддалар сони икки миллионга яқин.

Табиатда тоза моддалар билан бир қаторда аралашмалар ҳам учрайди. Аралашма ўз хоссалари билан химиявий бирикмадан кескин фарқ қилади. Масалан, бир хил шароитда баравар ҳажмда водород хлорид гази ва водород билан хлор аралашмаси олинган бўлсин. Агар водород хлорид газига аланга тутилса, бу газ ёнмайди, унда ҳеч қандай ўзгариш рўй бермайди, лекин водород билан хлор аралашмасига аланга тутилар экан, аралашма кучли портлаш билан ёнади (шунинг учун бу ишни ниҳоятда эҳтиёткорлик билан бажариш керак). Реакция натижасида водород ва хлордан — янги модда—водород хлорид ҳосил бўлади.

Жисм модданинг фазода чегараланган қисмидир. Жисм тушунчаси жуда аниқ, конкрет тушунча; модда тушунчаси жисм тушунчасидан кўра анча кенг маънони беради; масалан, темир моддасидан болга, темир йўл рельсини ва бошқа буюмлар тайёрлаш мумкин. Булар жисмлардир. Демак, модда тушунчаси жисм тушунчасига нисбатан умумий тушунчадир. Барча фанларда ишлатиладиган энг умумий муҳим тушунча — «материя» тушунчасидир, чунки бутун коинот, жонли ва жонсиз олам, коинотда содир бўладиган барча жараёнлар материянинг айрим формаларидир. материя тушунчасига қуйидагича таъриф беради: «Материя сезги органларимизга таъсир этиб, сезги уйғотадиган нарсадир, материя — биз сезгиларимиз билан идрок қиладиган объектив реалликдир». Материя абадий, у йўқдан бор бўлмайди ва изсиз йўқолиб кетмайди.

Материя тушунчаси билан ҳаракат тушунчаси ўзаро боғлиқдир. «Ҳаракат материянинг борлиқ формасидир. Ҳеч вақт ва ҳеч қаерда материя ҳаракатсиз бўлмаган ва бўлиши мумкин эмас... Материянинг ҳаракатсиз тасаввур қилиб бўлмаганидек, ҳаракатни ҳам материясиз тасаввур қилиб бўлмайди» Умумий қилиб айтганда, модда материянинг мавжудлик формасидир. Ҳозирги замон фи-

викаси таъбирича, модда материянинг шахсий (ёки тинч) массали заррачалардан тузилган формасидир.

Модданинг энг умумий хоссалари катта-кичиклик, бўлинувчанлик ва сингдирилмасликдир (яъни фазонинг бирор жойи бир модда билан банд бўлса, уша жойни яна бошқа модда банд қила олмайди).

Модда заррачалари турли тезликларда ҳаракат қилади: модда заррачалари эришадиган энг катта тезлик ёруғлик тезлиги бўлиб, у 300000 км/сек дир.

Материя мавжудлигининг иккинчи формаси — физикавий майдон бўлиб (ёруғлик майдони, магнит майдони, гравитацион майдон) у «тинч массага» эга эмас. Физикавий майдон материянинг шундай формасики, у модда заррачаларини бир-бири билан боғлаб туради ва бу заррачалар ўртасида ўзаро таъсири амалга оширади. Физикавий майдоннинг хоссалари — чексизлик, бўлинмаслик, сингдирувчанликдан (яъни фазода бир майдон банд қилган жойни иккинчи майдон ҳам банд қила олади) иборат. Физикавий майдоннинг ҳар бир нуқтаси маълум энергия запаси билан характерланади.

Энергия — жисм ҳаракатининг ўлчовидир. Материянинг ҳаракат формасига қараб, энергия ҳар хил, чунончи: механикавий, иссиқлик, ёруғлик, электр ва химиявий энергиялар бўлади. Материянинг химиявий ҳаракатига химиявий энергия тўғри келади.

Ҳозирги замон таълимоти материяда дискретлик борлигини эътироф қилади, яъни ҳар қандай модда ва ҳар қандай майдон «элементар заррача», «элементар майдончалар» дан тузилган. Улар микроразрача ва микромайдонлардир.

Микроразрачаларнинг ҳаракати ҳамда улар орасидаги ўзаро боғланишлар физиканинг квантлар назарияси номли таълимотида баътафсил баён этилади.

Энди микроразрача ва микромайдонларнинг иккилашиш (яъни корпускуляр — тўлқин) табиати ҳақида тўхтаймиз.

Ҳаракат қилаётган ҳар қандай заррачада тўлқин (яъни майдон) га оид хоссалар ҳам қўшиллади. Масалан, электрон бошқа заррачалар билан тўқнашганида худди яхлит заррача сифатида намоён бўлади; ундан ташқари электронлар оқимида соф тўлқинларга мансуб ҳодисалар ҳам кузатилади; чунончи, бу оқимда, аввал ёруғликда кузатилган интерференция ва дифракция ҳодисалари рўй беради.

Интерференция ва дифракция ҳодисаларини изоҳлаб ўтаемиз: а) агар икки тўлқиннинг частоталари ва фазалари бир-бириникига тенг бўлса, бу икки тўлқиннинг бир-бири билан қўшилишидан ҳосил бўлган тўлқин икки марта катта амплитудага эга бўлади; б) агар амплитуда ва частоталари бир-бириникига тенг бўлган икки тўлқиннинг фазалари орасидаги айирма π бўлса (яъни иккинчи тўлқин биринчи тўлқиндан $\frac{\lambda}{2}$, $\frac{3}{2}\lambda$, $\frac{5}{2}\lambda$ қадар кечикса), улар бир-бирини сўндиради.

Улар асосида ёруғликка ёруғлик қўшилганида қоронғилик ҳосил бўлишини ёки ёруғликка ёруғлик қўшилганида ёруғликнинг кучайишини изоҳлаш мумкин.

Тўлқиннинг ўз йўлида учраган қаршиликдан айланиб ўтиб, геометрик соя соҳасига бориш ҳодисаси дифракция дейилади. Товуш дифракциясига ҳар доим дуч келишим; ёруғлик дифракцияси узоқ вақт изланди ва ниҳоят исбот этилди.

Ёруғлик нурида, шунингдек, рентген нурида, γ -нурида, электронлар оқимида ва ҳоказоларда интерференция ва дифракция ҳодисаларининг кузатилиши — ёруғлик нури тўлқин табиатга эга эканлиги исботлади. Лекин ёруғлик нурини махсус заррачалардан — фотонлардан тузилган модда деб ҳам қараш мумкин; ёруғлик нурининг ёсим кўрсатиши бунинг исботи бўла олади.

Шунингдек, электромагнит тўлқинлар ҳам модда заррачаларига тегишли бўлган хоссаларни кўрсатади. Бу ҳодиса—материя кўринишининг дуалистик (иккиланган) табиатига эга эканлигини исбот қилади. Де-Бройль бу дуализмни математикавий формула шаклида

ифода қилди: $\lambda = \frac{h}{mv}$. Бу формулада λ — тўлқин узунлиги, m — заррача массаси, v — тезлиги, h — Планк доимийси.

Масса тушунчаси билан энергия тушунчаси орасида ўзаро боғланиш бор.

Ҳаракатдаги заррачанинг массаси ҳаракат тезлигига боғлиқ равишда ўзгаради. Бу ўзгариш қуйидаги формула билан ифодаланadi:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Бу ерда m_0 — заррачанинг тинч массаси (яъни тезлик $v = 0$ вақтдаги массаси); m — ҳаракатдаги заррача массаси; c — ёруғлик тезлиги $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек². Бу тенгламадан кўриниб турибдики, агар заррача тезлиги ёруғлик тезлигига тенг бўлса (яъни $v = c$ бўлса), заррача массаси чексиз катта қийматга эга бўлади. Агар заррача тезлиги кичик бўлса, $m = m_0$ бўлади. Масса билан энергия орасида миқдорий боғланиш борагини даставвал М. В. Ломоносов айтиб ўтган эди. А. Эйнштейн 1905 йилда бу боғланишни қуйидаги формула шаклида кўрсатиб берди: $E = mc^2$, бу ерда m — модда массаси (грамм ҳисобида); E — энергия (эрг ҳисобида); c — ёруғлик тезлиги. Бу тенглама энергия ўзгариши ва, аксинча, масса ўзгаришида энергия ҳам ўзгаришини кўрсатади.

3-§. Химиянинг асосий қонуллари. Бу параграфда химиявий реакцияларнинг бориши ҳақида химиянинг асосий қонуллари таъриф берилган. Бу қонуллар химиявий реакция вақтида содир бўладиган ўзгаришларни миқдорий жиҳатдан текшириш натижасида кашф этилган бўлиб, улар химия фанининг назарий негизини ташкил этади.

Химиянинг энг биринчи қонуни — моддалар массасининг сақланиш қонунидир. Бу қонун дастлаб М. В. Ломоносов ва кейинчалик Л. Лавуазье томонидан таърифланган:

Химиявий реакцияда дастлабки моддалар массаларининг йиғиндисидан реакция натижасида ҳосил бўлган моддалар массаларининг йиғиндисига тенгдир.

Катта миқдорда энергия ажралиб чиқиши билан содир бўладиган процесслар (масалан, радиоактив моддаларнинг емирилиши, атом ҳамда водород бомбаларининг портлаши) массанинг сақланиш қонунига эмас, балки материянинг сақланиш қонунига бўйсунди. Агар процесснинг иссиқлик эффекти Q бўлса, процесс давомида массанинг ўзгариши Δm Эйнштейн тенгламаси билан ифодаланади:

$$\Delta m = \frac{Q}{c^2}.$$

Унинг махражидаги c^2 ниҳоятда катта сон ($9 \cdot 10^{20}$) бўлганлигидан одатдаги реакцияларда масса ўзгариши ниҳоятда кичик бўлади ва уни тарози ёрдами билан пайқаш қийин.

Таркибнинг доимийлик қонуни. А. Лавуазье 1781 йилда карбонат ангидрид газини 10 хил усул билан ҳосил қилди ва газ таркибида углерод билан кислород оғирликлари орасидаги нисбат 3:4 эканлигини аниқлади. Шундан кейин: ҳар қандай химиявий тоза бирикмани ташкил этувчи элементларнинг оғирликлари ўзгармас нисбатда бўлади, деган хулоса чиқарилди. Бу хулоса таркибнинг доимийлик қонунидир. 20 йил давомида бу қонуннинг тўғрилиги ҳамма олимлар томонидан эътироф этиб келинди. Лекки 1803 йилда француз олими Бертале қайтар реакцияларга оид тадқиқотлар асосида, химиявий реакция вақтида ҳосил бўладиган бирикмаларнинг миқдорий таркиби реакция учун олинган дастлабки моддаларнинг оғирлик нисбатларига боғлиқ бўлади, деган хулоса чиқарди. Бу хулосага далил сифатида бир қанча анализларнинг натижаларини келтирди.

Ж. Л. Пруст (1753—1826) Бертоленинг юқоридаги хулосасига қарши чиқди. У химиявий тоза моддаларни пухта анализ қилди; тоза бирикмаларнинг миқдорий таркиби бир хил бўлишини ўзининг жуда кўп анализлари билан исботлади. Пруст билан Бертоле орасидаги мунозара етти йил давом этди. Бу кураш икки фалсафий оқим кураши бўлди. Прустнинг фалсафаси — у з л у к л и л и к п р и н ц и п и, Бертоленинг фалсафаси — у з л у к с и з л и к п р и н ц и п и номи билан юритилди. Кўпчилик олимлар Прустнинг принципини ёқладилар. Натижада Пруст голиб чиқди ва 1809 йилда химиянинг асосий қонуларидан бири таркибнинг доимийлик қонуни қуйидагича таърифланди: *ҳар қандай химиявий тоза бирикма, олиниши усулидан қатъи назар, ўзгармас миқдорий таркибга эга*. Масалан, тоза сув таркибида 11,11% водород ва 88,89% кислород бўлиб, сув 0°C да музлайди, 100°C да қайнайди; унинг 4°C даги солиштира оғирлиги $1 \frac{g}{cm^3}$ га тенг; у ўзгармас электр ўтказувчанликка, ўзгармас қовушоқликка эга.

Бертоленинг ўзгарувчан таркибли бирикмалар мавжудлиги ҳақидаги таълимотини XX асрнинг бошларида акад. Н. С. Курнаков ривожлантирди. У қотишма ва эритмаларда ҳақиқатан ҳам ўзгарувчан таркибли бирикмалар бўлишини исбот қилди ва уларни бертолендлар деб атади, ўзгармас таркибли бирикмаларни эса—дальтолендлар деб атади.

Каррали нисбатлар қонуни. Инглиз олими Д. Дальтон 1804 йилда, модданинг тузилиши ҳақидаги атомистик тасавурларга асосланиб, каррали нисбатлар қонунини таърифлади: *агарикки элемент ўзаро бирикиб бир неча химиявий бирикма ҳосил қилса, элементлардан бирининг шу бирикмалардаги иккинчи элементнинг бир хил оғирлик миқдорига тўғри келадиган оғирлик миқдорлари ўзаро кичик бутун сонлар нисбати каби нисбатда бўлади*. Бу қонун тез орада тажрибада исбот этилди. Дальтон, метан ва этилен газларининг таркибига эътибор берди: метан таркибида 75% угле-род ва 25% водород бўлиб, унда 1 оғирлик қисм водородга 3 оғир-лик қисм углевод тўғри келади, яъни 3 : 1.

Этилен таркибида эса, 85,71% углевод ва 14,29% водород бор; бу моддада 1 оғирлик қисм водородга 6 оғирлик қисм углевод тўғри келади, яъни 6 : 1. Демак, бу бирикмаларда 1 оғирлик қисм водородга тўғри келадиган углевод миқдорлари ўзаро 3 : 6 ёки 1 : 2 нисбатда бўлади.

Каррали нисбатлар қонуни жуда кўп мисоллар билан исботлан-ди, масалан, сув таркибида бир оғирлик қисм водородга 8 оғирлик қисм кислород тўғри келса, водород пероксид таркибида 1 оғирлик қисм водородга 16 оғирлик қисм кислород тўғри келади. Каррали нисбатлар қонунининг мавжудлиги атомистик назария асосида қуйи-дагича изоҳланди: бир элементнинг бир атоми иккинчи элемент-нинг битта, иккита, учта ва ҳоказо сондаги атомлари билан бири-ка олади ва аксинча, биринчи элементнинг иккита атоми иккинчи элементнинг битта, иккита ва ҳоказо сондаги атомлари билан бири-киши мумкин.

Эквивалентлар қонуни. Моддалар ўзаро маълум оғирлик миқдорларида бирикади. Масалан, 49 г сульфат кислота 32,5 г рух билан реакцияга киришганда 1 г водород ажралиб чиқади. Суль-фат кислотанинг ўрнига 36,5г хлорид кислота олинса ҳам ўшанча водород ажралиб чиқади. Рухнинг ўрнига алюминий олсак, 1 г водо-род ажралиб чиқиши учун 9 г алюминий керак бўлади. Демак, химиявий жиҳатдан қараганда 49 г сульфат кислотанинг «қиймати» 36,5 г хлорид кислота «қиймати»га, 32,5 г рухнинг «қиймати» эса 9 г алюминий қиймати»га тенгдир. Бундай мисолларни жуда кўп кел-тириш мумкин. Бу ҳолни тасвирлаш учун Волластон 1814 йилда химияга эквивалент («тенг қийматли») деган тушунча киритди. Водороднинг эквивалентини 1 га тенг деб қабул қилинди, 1 оғир-лик қисм водород 8 оғирлик қисм кислород билан бирикканда 9 оғирлик қисм сув ҳосил бўлади, шунинг учун кислороднинг экви-валенти 8 га тенг.

Элементнинг бир оғирлик қисм водород, саккиз оғирлик қисм кислород билан бирика оладиган ёки шуларга алмашина оладиган оғирлик қисми унинг эквиваленти деб аталади. Масалан, кальций-нинг эквиваленти 20 га тенг, чунки 8 г кислород билан 20 г каль-ций қолдиқсиз бирикиб, 28 г кальций оксид ҳосил қилади.

Муриқаб модданинг бир эквивалент (1 оғирлик қисм) водород ёки бир эквивалент (8 оғирлик қисм) кислород билан ёхуд уш-

мин, бешинчи ҳар қандай элементнинг бир эквиваленти билан реакцияда киришидиган оғирлик миқдори шу мураккаб модданинг эквиваленти деб аталади. Эквивалентлар қонуни қуйидагича таърифланади:

Элементлар бир-бири билан ўзларининг эквивалентларига пропорционал миқдорларда бирикади. Масалан, 8 г кислород билан 20 г кальций бирикади; 16 г кислород билан 40 г кальций бирикади.

Элементларнинг эквиваленти тажрибада «анализ» ва «синтез» ва умуман химиявий реакция натижалари асосида ҳисоблаб топилади.

Элементнинг атом оғирлигини валентлигига бўлиш билан ҳам шу элементнинг эквивалентини ҳисоблай оламиз, атом оғирлик эквивалентнинг валентликка кўпайтмасига тенгдир. Валентлиги ўзгарувчан элементларнинг эквивалентлари ҳам ўзгарувчан бўлади. Кислотанинг эквивалентини ҳисоблаш учун унинг молекуляр оғирлигини кислотанинг негизлигига бўлиш керак; масалан, сульфат кислота H_2SO_4 икки негизли бўлгани учун унинг эквиваленти $\frac{98}{2} = 49$ га тенг. Асоснинг эквивалентини топиш учун унинг молекуляр оғирлигини шу асоснинг таркибидаги металлнинг валентлигига бўлиш керак. Масалан, $Ca(OH)_2$ нинг эквиваленти $\frac{74}{2} = 37$ га тенг.

Тузнинг эквивалентини топиш учун унинг молекуляр оғирлигини туз таркибидаги металлнинг умумий валентлигига бўлиш керак. Масалан, $Al_2(SO_4)_3$ нинг эквиваленти $\frac{342}{6} = 57$ дир.

4-§. Атом-молекуляр таълимот. Рус олими М. В. Ломоносов 1741 йилда ўзининг «Математик химия элементлари» номли асарида атом-молекуляр назарияни қуйидагича таърифлади:

1) барча моддалар «корпускула» лардан иборат бўлиб, улар бир-биридан оралиқ—фазо билан ажралгандир (Ломоносовнинг «корпускула» термини ҳозирги «молекула» маъносига эга);

2) «корпускула» лар тўхтовсиз ҳаракатда бўлади;

3) «корпускула» лар «элемент» лардан ташкил топган (Ломоносовнинг «элемент» тушунчаси ҳозирги «атом» маъносига эга). «Элемент» лар ҳам тўхтовсиз ҳаракатланади;

4) «элементлар» аниқ массага ва ўлчамга эга;

5) оддий моддаларнинг «корпускулалари» бир хил элементлардан, мураккаб моддаларнинг «корпускулалари» турли элементлардан тузилган.

М. В. Ломоносовдан қарийб ярим аср кейин, инглиз олими Д. Дальтон химия ва физика соҳасида йиғилган текшириш натижаларини (шу жумладан газ ва буғларнинг физикавий хоссаларини) атомистик таълимот асосида талқин қилди; у атомистикага асосланиб, каррали нисбатлар қонунини яратди. У 1808 йилда ўзининг «Новая система химической философии» номли асарида атомистик таълимотни қуйидагича таърифлади:

¹ «Элементы математической химии» — қўл ёзмаси архивдан топилган.

а) моддалар ниҳоятда майда заррачалар — атомлардан тузилган, атом янада кичикроқ заррачаларга бўлина олмайди;

б) ҳар қайси химиявий элемент фақат ўзига хос «оддий» атомлардан тузилган бўлиб, бу атомлар бошқа элемент атомларидан фарқ қилади, ҳар бир элементнинг атоми ўзига хос оғирлик ва ўлчамга эга;

в) химиявий реакция вақтида турли элементларнинг «оддий» атомлари ўзаро аниқ ва ўзгармас бутун сонлар нисбатида бирикиб, «мураккаб» атомларни ҳосил қилади;

г) фақат бошқа-бошқа хоссаларга эга бўлган атомларгина ўзаро бирика олади, бир элементнинг атомлари ҳеч қачон ўзаро химиявий реакцияга киришмайди. Улар фақат бир-биридан итарилади. Дальтон химиянинг асосий қонунларини изоҳлаб берди. У химиявий элемент тушунчасига аниқ таъриф берди: «химиявий элемент бир хил хоссалар билан характерланадиган атомлар туридир». Ундан ташқари, Дальтон «атом оғирлик» (яъни атомнинг нисбий оғирлиги) тушунчасини киритди, водороднинг атом оғирлигини шартли равишда бирга тенг деб қабул қилди.

Дальтон таълимотида камчиликлар борлиги ўша вақтдаёқ маълум бўлди. Дальтон таълимоти оддий моддаларнинг молекулалари бўлишини инкор қилди. М. В. Ломоносов таълимоти Дальтон таълимотидан афзал бўлиб чиқди. Ломоносов таълимоти турли хоссали атомлар билан бир қаторда бир хил хоссали атомларнинг ҳам ўзаро бирика олишига йўл қўяр эди. Ундан ташқари Дальтон мураккаб моддаларнинг тузилишини талқин қилишда бир элементнинг бир атоми иккинчи элементнинг фақат биргина атоми билан бирикади, деб фараз қилди. Шунга асосланиб, Дальтон сув формуласини (ҳозирги замон белгилари билан алмаштирсак) HO , аммиакникини NH , этиленникини CH шаклида ифодалади. Дальтон атом оғирлиги тушунчаси билан «эквивалент» тушунчаси орасидаги фарқни кўрмади. Шунинг учун баъзи элементларнинг атом оғирликлари иккига қийматга тенг бўлиб чиқди. Масалан, аммиакда бир оғирлик қисм водородга $4\frac{2}{3}$ оғирлик қисм азот тўғри келади, азот (II)-оксидда эса 8 оғирлик қисм кислородга 7 оғирлик қисм азот тўғри келади. Агар аммиак таркибига асосланиб азотнинг атом оғирлиги $4\frac{2}{3}$ деб қабул қилинса, азот (II)-оксиднинг мураккаб атомида азотнинг $1\frac{1}{2}$ атоми кислороднинг 1 атоми билан бирикади; демак, атом бўлишини керак, деб фараз қилишга тўғри келади; бу эса атом бўлишмайди деган фикрга зиддир. Шундай қилиб, Дальтон таълимоти боши берк кўчага кириб қолди. Ўша вақтда атом оғирликларини тўғри аниқлаш учун бирор янги ҳодиса кашф этилиши варур эди.

Ҳозир замонавий атом-молекуляр таълимотни қуйидагича баён қилиш мумкин:

1. Модданing химиявий жиҳатдан бўлинмайдиган энг кичик заррчаси—**атом** деб аталади. Бир турдаги атомлар «химиявий элемент» деб юритилади.

2. Табиатдаги моддаларнинг турли-туманлиги химиявий элементлар атомларининг ўзаро турлича, бирикishiлари билан изоҳланади.

3. Атомлар ўзаро бирикиб молекулалар ҳосил қила олади. Молекула—айни модда таркибини сақлаб қолувчи энг кичик заррачадир. Молекулаларнинг ўзаро жинслигининг натижасида «молекуляр тузилишли» моддалар ҳосил бўлади. Бу моддаларда молекулалараро тортишув кучлари молекула таркибидаги атомлараро тортишув кучларидан кичик бўлганлиги сабабли молекуляр тузилишли моддалар паст температураларда суюқланади ва қайчайди.

4. Атомлар ўзаро бирикishi натижасида молекуляр тузилишга эга бўлмаган моддалар ҳосил бўлиши ҳам мумкин. Бу моддалар кўп миқдордаги батартиб ўрнатишган атомлардан ташкил топган бўлиб, уларни «атом тузилишли» моддалар деб аталади. Улар (масалан, корборунд, олмос ва бошқалар) юқори температура-ларда суюқланади ва қайнайди.

5. Моддалар ўз таркиблари жиҳатидан оддий ва мураккаб бўлиши мумкин.

6. Молекула ва атомлар узлуксиз ҳаракатда бўлади.

7. Химиявий реакция вақтида ўзаро таъсирлашувчи моддалар таркибидаги атомлар қайта гуруҳланиб янги маҳсулотлар ҳосил бўлади.

5-§. Гей-Люссакнинг ҳажмий нисбатлар қонуни. Француз олими Гей-Люссак (1778—1850) таърифланган ҳажмий нисбатлар қонуни атом оғирликлар ҳақидаги чигал масалани ечишга катта ёрдам берди. Бу қонун қуйидагича таърифланади. *Химиявий реакцияларга киришувчи газларнинг ҳажмлари ўзаро, реакция натижасида ҳосил бўладиган газларнинг ҳажмлари билан оддий бутун сонлар нисбати каби нисбатда бўлади.* Масалан, 2 ҳажм водород 1 ҳажм кислород билан юқори температурада реакцияга киришганида 2 ҳажм сув буғи ҳосил бўлади. Албатта, бундай реакцияда иштирок этган газларнинг ҳажмлари бир хил босим ва бир хил температурада ўлчанилиши лозим.

Швед олими Берцелиус, Гей-Люссак қонунига асосланиб, бир хил температура ва бир хил босимда баравар ҳажмда олинган барча оддий газларнинг атомлар сони тенг бўлади, деган нотўғри хулосага келди. Берцелиуснинг бу фикри тўғри бўлганда эди, 2 ҳажм водород 1 ҳажм кислород билан реакцияга киришганида 1 ҳажм сув буғи ҳосил бўлиши керак эди. Ваҳоланки, тажрибада 2 ҳажм сув буғи ҳосил бўлди. Берцелиус 1 ҳажм кислород 1 ҳажм водородга қараганда 16 марта оғирлигига асосланиб, кислороднинг атом оғирлигини 16 деб топди; бундан ташқари, 1 ҳажм кислород билан 2 ҳажм водород реакцияга киришишидан фойдаланиб, сувнинг формуласи H_2O эканлигини аниқлади; нима учун 1 ҳажм кислород 2 ҳажм водород билан реакцияга киришганида 2 ҳажм сув буғи ҳосил бўлишини тушунтира олмади. Буни Авогадро гипотезасига изоҳлай олди.

Италиялик олим Авогадро (1776—1856) ҳажмий нисбатлар қонуни-ни тушунтириш учун 1811 йилда қуйидаги гипотезани майдонга ташлади: *бир хил шароитда (бир хил температура ва бир хил босимда) ва баравар ҳажмда олинган турли газларнинг молекулалари сони баравар бўлади.* Оддий газларнинг молекулалари бир неча атомдан иборат бўлиши мумкин. Авогадронинг бу гипотезаси кийма-хийл фактлар билан тасдиқланди ва 1860 йилдан бошлаб, яъни химиклар халқаро съезидан кейин бу гипотеза Авогадро қонуни деб танилди.

Гей-Люссакнинг ҳажмий нисбатлар қонуни Авогадро қонуни асосида жуда қулай изоҳланади. Масалан, 2 ҳажм водород ва 1 ҳажм кислород ўзаро бирикиб, 2 ҳажм сув буғи ҳосил қилишини қуйидагича изоҳлаш мумкин: кислород ва водороднинг ҳар қайси молекуласи икки атомдан иборат; водороднинг икки молекуласи кислороднинг битта молекуласи билан реакцияга киришади; кислороднинг бир атоми водороднинг икки атоми билан бирикиб, бир молекула сув ҳосил қилади; кислороднинг иккинчи атоми қолган иккита водород атоми билан бирикиб, яна бир молекула сув ҳосил қилади; шундай қилиб,



реакцияси содир бўлади.

Авогадродан мустақил равишда Ампер ҳам Авогадро хулосасига ўхшаш хулосага келди. Ампер ўз гипотезасини қуйидагича таърифлади: *бир хил шароитда молекулалар орасидаги масофа ҳамма газларда ҳам бир хилдир.*

Авогадро қонунидан урта хулоса келиб чиқади:

1) *оддий газларнинг (кислород, водород, азот, хлор) молекуллари икки атомдан иборат;*

2) *нормал шароитда бир грамм-молекула газ 22,4 л ҳажмни эгаллайди;*

3) *бир хил шароитда баравар ҳажмда олинган икки газ оғирликлари орасидаги нисбат ишқ газларнинг молекуляр оғирликлари орасидаги нисбатга тенг.*

Авогадро қонуни ҳозирги замон химиясининг асосий қонуналаридан биридир.

Оддий газ молекулаларининг неча атомдан иборатлиги XIX аснинг иккинчи ярмига бориб аниқланди. Буни ҳал қилиш учун иккиликнинг кинетик назариясидан фойдаланилди. Газнинг ўзгармас босимдаги иккилик сизимини C_p , ўзгармас ҳажмдаги иккилик сизимини C_v билан белгиласак, $C_p : C_v$ нисбатнинг қиймати газ молекуласи неча атомдан иборат эканлигига боғлиқ бўлади. Бир атомли газ учун $C_p : C_v$ нисбати 1,67 га тенг; молекуласи икки атомли газ учун $C_p : C_v = 1,41$, уч атомли газ учун $C_p : C_v = 1,33$ бўлади. Масалан, азот учун $C_p : C_v$ нисбати 1,41 га тенг; демак, азот молекуласи икки атомлидир.

6- §. Молекуляр таълимот ва химиявий элемент. Барча моддаларни ташкил этувчи атом ва молекулалар тўғрисидаги тасаввурларга асосланган атом-молекуляр таълимот XIX аснинг ўрталарида ҳамма олимлар томонидан эътироф этилди ва атом, молекула ҳамда элемент тушунчаларига қуйидагича таъриф берилди.

Атом оддий ва мураккаб моддалар молекуласи таркибига киритчи химиявий элементнинг энг кичик заррачасидир. Молекула модданинг мустақил мавжуд бўла оладиган ва модданинг химиявий хоссаларига эга бўлган энг кичик заррачасидир.

Элемент маълум хоссага эга бўлган атомлар туридир.

Оддий моддаларнинг молекуласи бир хил элементнинг атомларидан (H_2 , O_2 , N_2), мураккаб модданинг молекуласи эса икки ёки бир неча хил элементнинг атомларидан (масалан, сув H_2O водород ва кислород атомларидан) таркиб топган бўлади.

Муайян химиявий элемент атомларининг икки ёки бир неча хил оддий модда ҳосил қилиш ҳодисаси аллотропия дейилади; бу оддий моддаларнинг ҳар бири аллотропик шакл ўзгариш ёки модификация деб аталади.

Оқ ва қизил фосфор сиртдан қараганда турли моддаларга ўхшаб кўринса-да, аслида бир хил атомлардан тузилган. Булар фосфорнинг аллотропик шакл ўзгаришларидир. Худди шунингдек, кислород билан озон кислороднинг турли модификацияларидир. Атом жуда кичик заррача бўлганлигидан, унинг оғирлиги ҳам жуда кичик, масалан, водород атомининг оғирлиги $1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Атомларнинг бундай ҳақиқий оғирликлари билан иш кўриш жуда ноқулай. Шу сабабли, амалда нисбий атом оғирлик билан иш кўрилади. Ҳозирги вақтда эталон сифатида углероднинг атом оғирлиги қабул қилинган. Бу изотопнинг атом оғирлиги 12 га тенг деб олиниб, унинг $\frac{1}{12}$

қисми атом оғирликларнинг ўлчов бирлиги сифатида қабул қилинган. Бу бирлик углерод бирлиги деб аталади. Бошқа элементларнинг атом оғирлиги ва моддаларнинг молекуляр оғирлиги ана шу углерод бирлигида ифодаланади.

Элемент атомининг углерод бирлигида ифодаланган оғирлиги шу элементнинг атом оғирлиги дейилади.

Масалан, олтингугуртнинг атом оғирлиги 32,064 га тенг.

Модда молекуласининг углерод бирлигида ифодаланган оғирлиги шу модданинг молекуляр оғирлиги дейилади. Бирор модданинг молекуляр оғирлиги шу молекула таркибидаги ҳамма атомларнинг оғирликлари йиғиндисига тенг.

Элементнинг атом оғирлигига сон жиҳатидан тенг бўлиб, грамм ҳисобида олинган миқдори *грамм-атом* дейилади. Масалан, кислороднинг атом оғирлиги 16 га тенг. Демак, 1 грамм-атом кислород 16 г, 2 грамм-атом кислород эса 32 г.

Модданинг молекуляр оғирлигига сон жиҳатидан тенг қилиб, грамм ҳисобида олинган миқдори *грамм-молекула* ёки, қисқача *моль* дейилади. Масалан, сувнинг молекуляр оғирлиги 18,016 га тенг. Демак, 1 моль сув 18,016 г, 2 моль сув 36,032 г бўлади. Модданинг эквивалент оғирлигига сон жиҳатидан тенг қилиб, грамм ҳисобида олинган миқдори *грамм-эквивалент* дейилади. Масалан, кислороднинг эквивалент оғирлиги саккизга тенг, 1 грамм-эквивалент кислород 8 г, 2 грамм-эквивалент кислород 16 г бўлади ва ҳоказо.

Аниқ ўлчаш ва ҳисоблаш натижасида газ ҳолидаги ҳар қандай модданинг 1 грамм-молекуласи нормал шароитда 22,4 л ҳажми эгаллаши аниқланди. Бу ҳажм *грамм-молекуляр ҳажм* ёки *моляр ҳажм* дейилади.

7-§. Газсимон моддаларнинг молекуляр оғирликларини аниқлаш. Газсимон моддаларнинг молекуляр оғирликларини аниқлаш Авогадро

қонунидан келиб чиқадиган иккинчи ва учинчи хулосага асосланади.

I. Авогадро қонунининг иккинчи хулосасига мувофиқ, бир грамм молекула газ нормал шароитда 22,4 л ҳажмига эгаллайди. Агар биз маълум ҳажмдаги газнинг маълум температура ва маълум босимда неча грамм келишини билсак, унинг молекуляр оғирлигини ҳисоблаб чиқара оламиз. Бунинг учун аввал Клапейрон тенгламасидан фойдаланиб:

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot 273,2}{P_0 \cdot T}$$

(P — газнинг T_0 даги босими, V_0 газнинг нормал шароитдаги ҳажми, V — газнинг босими P ва температураси T бўлгандаги ҳажми), V_0 ни топганимиздан кейин қуйидагича пропорция тузамиз: агар V_0 л газ g грамм бўлса, 22,4 л газ M грамм бўлади:

$$M = \frac{22,4 \cdot g}{V_0}$$

Маълум ҳажмдаги газнинг оғирлигини аниқлаш учун махсус газ пикнометрлардан фойдаланилади.

II. Авогадро қонунининг учинчи хулосасига мувофиқ, тенг ҳажмда олинган икки хил газнинг оғирликлари қандай нисбатда бўлса, уларнинг молекуляр оғирликлари ҳам худди шундай нисбатда бўлади.

Масалан, ҳажми 1 л дан бўлган икки хил газ олайлик. Олинган ҳар қайси газда N тадан молекула бўлсин. Биринчи газнинг оғирлигини g_1 билан, иккинчи газнинг оғирлигини g_2 билан белгилаймиз. Газларнинг молекуляр оғирликларини M_1 ва M_2 билан белгилаймиз. 1 литр газнинг оғирлиги ундаги молекулалар оғирлиги йиғиндасига тенг бўлгани учун

$$g_1 = M_1 \cdot N; \quad g_2 = M_2 \cdot N$$

бўлади.

Биринчи тенгликни иккинчи тенгликка бўлсак,

$$g_1 : g_2 = M_1 : M_2$$

келиб чиқади.

Маълум ҳажмда олинган бирор газ оғирлигининг худди шу температура ва шу босимда, худди шундай ҳажмда олинган бошқа газ оғирлигига нисбати биринчи газнинг иккинчи газга нисбатан *зичлиги* деб аталади. Масалан, 1 л карбонат ангидрид 1,98 г, шундай шароитда 1 л водород 0,09 г, карбонат ангидриднинг водородга нисбатан зичлиги $1,98 : 0,09 = 22$ бўлади.

Газ зичлигини D ҳарфи билан белгилаб,

$$g_1 : g_2 = D \quad \text{бўлгани учун} \quad M_1 : M_2 = D$$

кўринишида кўчириб ёзамиз, бундан

$$M_1 = D \cdot M_2$$

келиб чиқади.

Демак, бирор газнинг молекуляр оғирлиги, шу газнинг иккинчи бир гага нисбатан зичлиги билан иккинчи газнинг молекуляр оғирлиги қўшайтмасига тенг.

Кўринишда, турли газларнинг зичлиги водородга нисбатан аниқланади. Водороднинг молекуляр оғирлиги 2,016 га тенг бўлгани учун моддаларнинг молекуляр оғирликларини ҳисоблаш формуласи:

$$M = 2,016 D_H$$

кўринишда ёзилади.

Газнинг молекуляр оғирлиги унинг ҳавога нисбатан зичлигига қараб ҳам топилади. Ҳаво гарчи бир қанча газлар аралашмасидан иборат бўлса ҳам, унинг ўртача молекуляр оғирлиги бор. Ҳавонинг ўртача молекуляр оғирлиги унинг водородга нисбатан зичлигига қараб топилади. Ҳавонинг шу йўл билан топилган молекуляр оғирлиги 29 га тенг.

Текшириладиган газнинг ҳавога нисбатан зичлигини D_x билан белгиласак, молекуляр оғирликни ҳисоблаб топиш учун қуйидаги формулани ҳосил қиламиз:

$$M = 29 \cdot D_x$$

Бу метод жуда кўп қўлланилади, унинг асосий қийинчилиги газнинг нисбий зичлигини топишдир. Молекуляр оғирликларни топишнинг яна бир неча методлари бор:

а) газнинг молекуляр оғирлигини диффузия тезлиги асосида топиш. Грэм қонунига мувофиқ ўзгармас температурада ва ўзгармас босимда газ молекулаларининг ўртача тезлиги газ зичлигининг квадрат илдизига тескари пропорционал бўлади.

Амалда Грэм қонуни, газларнинг капилляр тешиклардан чиқиш тезлигини аниқлаш орқали газларнинг молекуляр оғирлигини топишда ҳозиргача қўлланилиб келади. Агар икки хил газнинг зичлиги d_1 ва d_2 , молекуляр оғирлиги M_1 ва M_2 , молекулаларининг тезлиги u_1 ва u_2 билан белгиласак, ўзгармас температура ва ўзгармас босимда тубандаги тенглама ҳосил бўлади:

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad \text{ёки} \quad \frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

Агар иккала газни бирор кичик тешикдан чиқарсак, уларнинг бир хил босим остида (баравар ҳажмда) тешикдан чиқиб кетиш вақтлари газ молекулаларининг тезлигига тескари пропорционал бўлади:

$$t_1 : t_2 = u_2 : u_1$$

$$\text{ёки} \quad \frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}; \quad \text{бундан} \quad M_2 = M_1 \cdot \frac{t_2^2}{t_1^2}$$

келиб чиқади.

Бу тенгламадан фойдаланиб, газларнинг молекуляр оғирлигини аниқлаш усули топилган (эффузиометрия). Бунинг учун молекуляр оғирлиги маълум газ билан молекуляр оғирлиги номаълум газ баравар ҳажмда олиниб, уларнинг ҳар қайсиси бир хил капилляр те-

шикдан чиқариб юборилади. Уларнинг чиқиб кетиш вақти аниқла-
ниб, юқоридаги формулага кўра номаълум газнинг молекуляр оғир-
лиги топилади. Масалан, 1910 йилда Дебьери ўз ихтиёридаги 1 мм^3
радоннинг молекуляр оғирлигини эффузиометрик усулда аниқлади.

б) В. Мейер методи. Таркибий қисмларга ажралмай қай-
найидан суюқликларнинг молекуляр оғирлигини аниқлаш учун
В. Мейер методидан фойдаланамиз. Бу усулда модда буглари ре-
зервуардан ҳавонинг бир қисмини сиқиб чиқаради. Бу ҳавонинг ҳаж-
ми модданинг буг ҳажмига тенг бўлади. Ҳайдаб чиқарилган ҳаво
цилиндрдаги (ёки бюреткадаги) сув устига йиғилади. Ҳисоблашни
Менделеев-Клапейрон тенгламаси ёрдамида олиб борилади.

$$M = \frac{gRT}{(B-h)V}$$

Бу ерда g — суюқликнинг (суюқлик махсус шиша шарчада оли-
нади) оғирлиги; V — модда буглари сиқиб чиқарган ҳавонинг ҳаж-
ми; T — ҳаво йиғилган идишдаги температура; B — атмосфера бо-
сими; h — айна температурада сув буғи босими.

Мисол. 0,4115 г суюқлик буғланиб, 86,4 мл ҳавони ҳайдаб чиқарган. Ҳаво
йиғилган цилиндрдаги температура $28,30^\circ\text{C}$ бўлган, атмосфера босими $750,2 \text{ мм}$
симоб устунига тенг бўлиб, бу температурада сув буғи босими $1,9 \text{ мм}$ симоб ус-
тунин баландлигига тенг бўлган суюқликнинг молекуляр оғирлиги топилади.

Ечмиш: $M = \frac{gRT}{(B-h)V}$ дан фойдаланамиз:

$$M = \frac{0,4115 \cdot 0,082 \cdot 301,3 \cdot 760}{(750,2 - 1,9) \cdot 0,0864} = 119,5$$

8-§. Атом оғирлиқни аниқлаш. 1. Агар бирор элементнинг мо-
лекуласи газ ҳолида якка-якка атомлардан иборат бўлса, унинг
атом оғирлиги тўғридан-тўғри молекуляр оғирлигига тенг бўлади.

2. Водород, кислород, азот каби оддий газларнинг молекула-
лари икки атомдан таркиб топганлиги учун, уларнинг тақрибий
атом оғирлиги молекуляр оғирлигининг ярмига тенг бўлади: $A = \frac{M}{2}$

3. Қаттиқ ҳолдаги элементларнинг тақрибий атом оғирлиқлари-
ни аниқлашда Дюлонг—Пти қондасидан фойдаланамиз. Дюлонг—
Пти қондаси қуйидагича таърифланади.

*Элемент атом оғирлигининг шу элемент солиштирма иссиқ-
лик сигимига кўпайтмаси ўзгармас миқдор бўлиб, тахминан 6,3 га
тенгдир: $A \cdot C \approx 6,3$*

1 г моддани 1°C иситиш учун керак бўладиган иссиқлик миқ-
дори шу модданинг солиштирма иссиқлик сигими дейилади.
1 г-атом моддани 1° иситиш учун кўпчилик ҳолларда $6,3 \text{ кал}$ ис-
сиқлик керак бўлади. Шунинг учун $6,3$ ни элементнинг атом
иссиқлик сифими дейилади.

Дюлонг—Пти қондаси асосида элементнинг атом оғирлигини то-
пиш мумкин: элементнинг иссиқлик сифими аниқланганидан кейин,

Бу сонга 6,3 ни бўлсак, элементнинг тақрибий атом оғирлиги келиб чиқади:

$$A = \frac{6,3}{C}.$$

Бу қондадан фойдаланиб Реньо 1840—1841 йилларда висмут, кумуш ва бошқа бир неча элементларнинг атом оғирликларини аниқлади. Бу элементлар учун Реньо топган қийматлар ҳозирги пайтда қабул қилинган қийматларга жуда яқин туради.

Кўпчилик элементларнинг атом иссиқлик сисими 6,3 га яқин бўлади, лекин 1-жадвалда келтирилган элементларнинг атом иссиқлик сисими 6,3 дан анча фарқ қилади, чунки Дюлонг—Пти қондаси тақрибий қондадир.

1-жа д вал

Баъзи элементларнинг атом иссиқлик сисимлари

Элемент символи	H	Be	B	C	O	F	Si	P	S	Бошқа элементлар
Атом иссиқлик сисими	2,3	3,6	2,7	1,8	4	5	3,8	5,4	5,4	6,3

4. Элементларнинг атом оғирликларини изоморфизм қондаси асосида аниқлаш. 1818 йилда Э. Митчерлих (1794 — 1863) формулалари бир-бирига ўхшаш моддалар бир хил шаклда кристалланиши қондасини топди. Бу қонда кейинчалик изоморфизм қонунини номи билан юритилди; бу қонун қуйидагича таърифланади: *агар бир хил сондаги атомлар бир-бири билан бир тарзда бирикса, таркибий қисмлар қандай элементлардан иборат бўлишидан қатъи назар, бир хил шаклдаги кристаллар ҳосил бўлаверади.*

Масалан, BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 ларнинг кристаллари ўзаро изоморфдир (яъни бир хил шаклдадир); Na_2HPO_4 ва Na_2HAsO_4 лар ҳам ўзаро изоморф.

Бундан, агар икки модда бир хил шаклда кристалланса, уларнинг химиявий формулалари бир-бирига ўхшаши керак, деган хулоса чиқариш мумкин.

Митчерлих калий селенат кристалларининг шакли калий сульфат кристалларининг шаклига ўхшашлигига асосланиб селениннг атом оғирлигини топди. У калий сульфат молекуласида нечта атом бўлса, калий селенат молекуласида ҳам худди шунча атом бор, фақат бирида олтингугурт атоми бўлса, иккинчисида олтингугурт атоми ўрнида селен атоми бўлишини айтди. Митчерлих ўша замондаги анализ натижаларидан фойдаланди: 100 оғирлик қисм калий сульфатда 44,83 оғирлик қисм калий, 36,78 оғирлик қисм кислород ва 18,39 оғирлик қисм олтингугурт борлиги аниқланди, худди шунча калий ва шунча кислород бўлиши учун 127,01 оғирлик қисм калий селенат олиш керак. Демак, 127,01 оғирлик қисм калий селенатда 44,83 оғирлик қисм калий, 36,78 оғирлик қисм кислород, 45,40

оғирлик қисм селен бор. Бундан қуйидаги нисбат чиқарилди:

$$\frac{A_s}{A_{Se}} = \frac{18,39}{45,40} \quad (A_{Se} \text{— олтингуртнинг атом оғирлиги, } A_s \text{— селеннинг атом оғирлиги, } 32 \text{— олтингуртнинг атом оғирлиги})$$

бундан $A_{Se} = \frac{32 \cdot 45,40}{18,39} = 79$.

Шундай қилиб, Митчерлих селеннинг атом оғирлигини ҳисоблаб топди. У топган қиймат, селеннинг ҳозир қабул қилинган атом оғирлигига (78,96 га) жуда яқин. Бошқа бир неча элементнинг атом оғирликлари ҳам Митчерлих усулида топилди.

5. 1858 йилда италиялик олим Канниццаро (1826—1910) таклиф қилган усул— атом оғирликларни аниқлашда энг самарали усул бўлиб чиқди.

Бу усул қуйидаги қоидага асосланган: *химиявий бирикманинг бир грамм-молекуласида, унинг таркибига кирувчи бирор элемент миқдори ҳеч қачон бир грамм-атомдан кам бўлмайди*. Масалан, 1 моль сувда ҳеч қачон 1 г-атомдан кам кислород бўлмайди. Шунга асосланиб Канниццаро қуйидаги усулни таклиф қилди. Атом оғирлиги аниқланадиган элементнинг газсимон ёки осон буғланувчан бирикмаларидан мумкин қадар кўпроқ хили олиниб, уларнинг буғ зичлигини ўлчаш асосида молекуляр оғирликлари топилади. Сўнгра ўша бирикмаларни анализ қилиб, текширилган бирикмалардан ҳар бирининг грамм-молекуласида шу элементдан қанча оғирлик қисм борлиги топилади. Шу йўл билан топилган сонларнинг энг кичиги изланаётган атом оғирлик деб қабул қилинади.

Бу усулни углероднинг атом оғирлигини аниқлаш мисолида тушунтириб берамиз. 2-жадвалда углероднинг бир нечта бирикмаларининг молекуляр оғирликлари ва шу бирикмаларнинг ҳар қайси-сида неча процент углерод борлиги кўрсатилган. Жадвалнинг охири графасида ҳар бир бирикма молекуласидаги углероднинг процент таркибига қараб ҳисоблаб топилган миқдори кўрсатилган.

2-жадвал

Ваннодцаро усулида углероднинг атом оғирлигини аниқлаш

Бирикма	Молекуляр оғирлиги	Углерод миқдори, процент ҳисобида	Бир молекуладаги углерод миқдори, кислород бирлиги ҳисобида
Карбонат ангидрид	44	27,27	12
Углерод (II)-оксид	28	42,86	12
Ацетилен	26	92,31	24
Углерод (IV)-сульфид	76	15,76	12
Бензол	78	92,31	72
Этил эфир	74	64,86	48
Ацетон	58	62,07	36
Нафталин	128	93,75	120

2-жадвалда келтирилган бирикмалар грамм-молекулаларидаги углероднинг энг кичик оғирлик миқдори 12 га тенг. Демак, углероднинг атом оғирлиги 12 дан ортиқ (масалан, 24 ёки 36 га тенг) бўла олмайди. Акс ҳолда, карбонат ангидрид, углерод (II)-оксид ва углерод (IV)-сульфид молекулаларининг таркибига углерод атоми-нинг касрли қисмлари кириши керак бўлар эди.

Юқорида келтирилган усулларнинг ҳаммасида ҳам элементнинг тақрибий атом оғирлиги топилади. Элементнинг эквивалентини эса деярли аниқ топиш мумкин. Агар элементнинг тақрибий атом оғирлиги ва эквиваленти маълум бўлса, унинг аниқ атом оғирлигини ҳисоблаш қийин эмас, чунки *элементнинг атом оғирлиги ҳамма вақт шу элементнинг эквивалентига каррали миқдордир.*

Элемент атом оғирлигини аниқ қийматини топиш учун аввал элементнинг тақрибий атом оғирлигини эквивалентига бўлиш йўли билан унинг валентлигини топиш керак. Валентлик ҳамма вақт бутун сон билан ифодаланади, шунга кўра, топилган сон бутун сон-гача яхлитланади. Сўнгра эквивалентни валентликка кўпайтириш йўли билан атом оғирликнинг аниқ қиймати топилади.

Мисол. Индийнинг эквиваленти 38,25 га тенг, бу элементнинг солиштирма жиққлик сифими 0,053. Индийнинг аниқ атом оғирлиги топилсин.

Ечиш: Аввал Дюлонг—Пти қондасига асосланиб, индийнинг тақрибий атом оғирлигини топамиз:

$$6,3:0,053 = 118,9$$

Сўнгра индийнинг тақрибий атом оғирлигини эквивалентига бўлиш йўли билан унинг валентлигини топамиз:

$$118,9:38,25 = 3,1 \text{ ёки } 3.$$

Индийнинг эквивалентини валентлигига кўпайтириб, атом оғирлигини топамиз:

$$38,25 \cdot 3 = 114,75.$$

6. Атом оғирликни аниқлашда Д. И. Менделеев меҗоди. Элементнинг даврий системадаги ўрнидан фойдаланиб ҳам унинг атом оғирлигини топиш мумкин. Масалан, даврий системада магнийнинг тўртала томонида Na, Al, Be, Ca элементлари жойлашган. Бу элементларнинг атом оғирликларини қўшиб тўртга бўлсак, магнийнинг атом оғирлиги келиб чиқади:

$$\frac{23 + 27 + 9 + 40}{4} = 24,75$$

Бу сон магнийнинг атом оғирлиги қийматига жуда яқин. Баъзи элементнинг ўнг ва чап томонидаги (ёки тепаси ва пастадаги) элементлар атом оғирликларидан фойдаланиб, номаълум элементнинг атом оғирлигини ҳисоблаб топиш мумкин.

9-§. Атом ва молекулаларнинг реаллиги. Гарчи 1860 йилда Германияда қа-қрилган химикларнинг халқаро съездида «атом», «молекула», «атом оғирлик», «молекуляр оғирлик», «химиявий элемент», «химиявий бирикма» ва бошқа тушунчаларга аниқ таъриф берилиб, атом-молекуляр назариянинг тўғрилиги таътана қилинган бўлсада, баъзи буржуа олимлари (чунончи, В. Оствальд) атом ва молекула-ларнинг ҳақиқатан мавжудлигига шубҳа қила бошладилар.

В. Оствальд ва унинг тарафдорлари «атом ва молекулалар фақат тушунча ҳолос, ҳақиқатда улар йўқ» деган эдилар. Уларнинг фикрига қарши материалист

олиmlар, айниқса газлар кинетик назариясининг тарафдорлари музокара олиб бордилар.

Перрен 1911 йилда молекулаларнинг ҳақиқатан мавжудлигини тажрибада исботлади. Перреннинг тажрибаларига газларнинг кинетик назарияси йўл очиб берди. Маълумки, юқорига кўтарилган сари ҳаво босими камая боради. Агар баландлик h бўлса, бу баландликдаги босим билан ер сиртидаги босим орасида, газларнинг кинетик назарияси кўржатишига мувофиқ гипсометрик қонун исмли қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$2,303RT \lg \frac{P_0}{P_1} = Mg h.$$

бу ерда P_0 —ҳавонинг ер сиртидаги босими, P_1 —ҳавонинг h баландликдаги босими, R —газ доимийси $8,31 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{градус} \cdot \text{моль}}$, M —газнинг молекуллар оғирлиги, T —абсолют температура.

Юқоридаги тенгламадан h ни топайлик: $h = \frac{2,303 \cdot RT}{Mg} \lg \frac{P_0}{P_1}$. Бу формулалардан фойдаланиб, қандай баландликда газнинг босими икки марта камайишини ҳисоблаб чиқиш мумкин. Бу ҳолда $\frac{P_0}{P_1} = 2$ бўлгани учун h қуйидагича ҳисобланади:

$$h = \frac{2,303 \cdot RT}{Mg} \lg \frac{P_0}{P_1} = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 300}{29 \cdot 981} \lg 2 = 6 \cdot 10^3 \text{ см} = 6 \text{ км}.$$

Демак, ҳаво босими 27°C да 6 км юқорига кўтарилгандан кейин икки марта камаяди. Бу баландликни фақат ҳаво учун эмас, ҳар қандай молекуллар оғирликка эга бўлган газ учун ҳам ҳисоблаб топиш мумкин.

Перрен гипсометрик қонунини аниқ молекуллар оғирликка эга бўлган катта заррачалар мисолида синаб кўришни ўз олдига мақсад қилиб қўйди. Перрен Африкада ўсадиган дарахт ширасидан чирк (мастикка) тайёрлаб, ундан махсус центрифуга ёрдамида шарчалар ҳосил қилди. Лойқа эритмада чуқмай қоладиган шарчаларнинг радиуслари $2,1 \cdot 10^{-12}$ см чамасида эди. Шарнинг радиуси ва зичлиги маълум бўлганидан кейин унинг оғирлигини ҳисоблаш қийин эмас. Перрен тайёрлаган ҳар қайси заррачанинг оғирлиги $7,22 \cdot 10^{-12}$ грамм.лиги маълум бўлди. Шунда бир қанча шарчалар бўлган лойқа эритмаси Перрен лигичка шиша цилиндрга солади. Бу вақтда кўпчилик шарчалар идини тубига чуқди, лекин чуқма усунда қолган шарчалар, суяқлик ичида маълум тартибда тақсимланди: Перрен чуқма устидаги лойқани микроскоп ёрдамида кузатиб, зарраларнинг тақсимланиши ҳавода баландлик ортини билан газ босимининг камайишига ўхшашлигини аниқлади. Газ босими ҳажм бирлигида заррачалар сонига тўғри пропорционал бўлганили сабабли Перрен босимни ўлчаш ўрнига ҳажм бирлигидаги заррачалар сонини ўлчатиш мумкин деб қабул қилди. Перрен микроскоп ёрдамида заррачаларнинг ҳажм бирлигидан сонини $1,1 \cdot 10^{-12}$ см баландликда 100:12 марта камайишини топи. Унинг тажрибаларида топилган натижалар гипсометрик қонун асосида ҳисоблаб чиқарилган қийматларга мос келди. Авогадро сонини биринчи марта амалда Перрен тажрибалари доирасида ҳисоблаб чиқарилди. Дарҳақиқат, модданинг молекуллар оғирлиги $M = N \cdot m$; (бу ерда N —Авогадро сонини, m —ҳар қайси заррачанинг оғирлиги). Шунинг учун гипсометрик қонун формуласига Перрен тажрибасини олишган қийматларини қўйсақ, қуйидаги нфодани ҳосил қиламиз:

$$N = \frac{2,303 \cdot RT}{m \cdot g \cdot h} \cdot \lg \frac{100}{12} \quad N = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 293 \cdot \lg \frac{100}{12}}{7,22 \cdot 10^{-12} \cdot 9,82 \cdot 1 \cdot 1,1 \cdot 10^{-2}} = 6,5 \cdot 10^{23}$$

Перрен тажрибалари ҳаммани қаноатлантирди. Ҳатто В. Оствальднинг ўзи ҳам элементик фарзия исмий жиҳатдан асосланган назария даражасига кўтарилди деб айтишига мажбур бўлди. Шундай қилиб атом ва молекулаларнинг реаллиги исбот қилинди.

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВНИНГ ЭЛЕМЕНТЛАР ДАВРИЙ ҚОНУНИ ВА ХИМИЯВИЙ ЭЛЕМЕНТЛАР ДАВРИЙ СИСТЕМАСИ

10. §. Д. И. Менделеевнинг даврий қонуни. XVIII аср охирида 25 та элемент маълум бўлиб, XIX асрнинг биринчи чорагида яна 19 элемент кашф қилинди. Элементлар кашф қилиниши билан уларнинг атом оғирликлари, физикавий ва химиявий хоссалари ўрганиб борилди. Бу текширишлар натижасида баъзи элементларнинг аввалдан маълум бўлган табиий группалари (масалан, ишқорий металллар, ишқорий-ер металллар, галогенлар) га ўхшаш элементлар группалари аниқлана борди. Элементлар ҳақидаги ва уларнинг бирикмалари ҳақидаги маълумотлар химиклар олдига барча элементларни группаларга ажратиш (классификация қилиш) вазифасини қўйди. 1789 йилда А. Лавуазье химиявий элементларнинг биринчи классификациясини яратди, у барча оддий моддаларни 4 группага (металлмаслар, металллар, кислота радикаллари ва «ерлар», яъни «оксидлар») га ажратди.

1812 йилда Берцелиус барча элементларни металллар ва металлмасларга ажратди. Бу классификация дағал ва ноаниқ эди, лекин шунга қарамадан ҳалигача ўз кучини йўқотмай келмоқда.

1829 йилда Деберейнер учта-учта элементдан иборат ўхшаш элементларнинг группаларини тузди ва уларни триадалар деб атади. Ҳар қайси триадада ўртадаги элементнинг атом оғирлиги икки четдаги элементларнинг атом оғирликлари йиғиндисининг 2 га бўлинганига тенг. Уша вақтда маълум бўлган элементлардан фақат еттита триада тузиш мумкин бўлди. Француз олими де Шанкуртуа 1863 йилда элементлар системасини тузиш учун цилиндр ўқиға нисбатан 45° бўйлаб цилиндр сиртига спираль чизиқлар чизди. Ҳар икки спираль орасини 16 бўлакка бўлди. Спираль чизиқларга барча элементларни уларнинг атом оғирликлари ортиб бориш тартибида жойлаштирганида, ўзaro ўхшаш элементларнинг атом оғирликлари орасидаги айирма 16, 32, 48... га тенг бўлиши аниқланди. Инглиз олими Ньюленде 1863 йилда ўзининг *октавалар қонунини* кашф этди. У элементларни уларнинг атом оғирликлари ортиб бориши тартибида бир қаторга жойлаштирганда, ҳар қайси саккизинчи элемент ўз хоссалари билан биринчи элементга ўхшаш бўлишини кўрди. Бу тартиб музика нотасидаги гаммалар каби такрорланди.

Немис олими Лотар Мейер 1864 йилда ўз системасини ишлаб чиқди. У 27 та элементни валентликларига қараб олти группага бўлди. У ўз асарини «атом оғирликларнинг сон билан ифодаланган қийматларида бирор қонуният борлигига шубҳа бўлиши мумкин эмас» деган ибора билан тугатди. Мейер ўзининг иккинчи мақоласида (у мақоласи Д. И. Менделеев мақоласидап кейин нашр

қилинган эди) элементларнинг солиштирма ҳажмлари даврий равишда ўзгаришини (яъни бир неча элементдан кейин қайтарилишини) кашф этди. Бу кашфиёт катта аҳамиятга эга бўлди, лекин даврий қонунни таърифлаш учун етарли эмас эди. Д. И. Менделеевдан аввал олиб борилган ишларнинг ҳеч бирида химиявий элементлар орасида ўзаро узвий боғланиш борлиги топилмади. Ҳеч ким элементлар орасидаги ўхшашлик ва айирмалар асосида химиянинг муҳим қонунларидан бири турганлигини Д. И. Менделеевгача кашф этолмади. Чуқур илмий башорат ва таққослашлар асосида Д. И. Менделеев 1869 йилда табиатнинг муҳим қонуни—химиявий элементларнинг даврий қонунини таърифлади. Д. И. Менделеев таърифлаган даврий қонун ва унинг график ифодаси—даврий система ҳозирги замон химия фанининг фундаменти бўлиб қолди.

Д. И. Менделеев химиявий элементларнинг кўпчилик хоссаларини атом оғирлигига боғлиқ эканлигини топди. Д. И. Менделеев ўша замонда маълум бўлган барча элементларни уларнинг атом оғирликлари ортиб бориши тартибида бир қаторга қўйганида элементларнинг хоссалари 7 та, 17 та ва 31 та элементдан кейин келадиган элементларда қайтарилишини, яъни даврийлик борлигини кўрди. Масалан, литийдан фторга ўтганда атом оғирлик ортиб бориши билан элементлар ва улар бирикмаларининг химиявий хоссалари маълум қонуният билан ўзгариб боради. Литий типик металл; ундан кейин келадиган элемент бериллийда металл хоссалар анча кучсиз ифодаланган. Бериллийдан кейинги элемент—бор металлмаслик хоссаларини намоян қилади. Углероддан фторга ўтганда металлмаслик хоссалари кучаяди, фтор—энг типик металлмас сифатида топилган элементдир, фтордан кейинги элемент—натрий (ўша замонда неон ҳали маълум эмас эди)—ўз хоссаларини билан литийга ўхшайди. Унинг оксиди Na_2O ўз шакли билан литий оксид Li_2O га ўхшашдир.

Д. И. Менделеев ўзи кашф этган даврий қонунини қуйидагича таърифлади: *оддий моддаларнинг (элементларнинг) хоссалари, шунингдек, элементлар бирикмаларининг шакл ва хоссалари элементларнинг атом оғирликларига даврий равишда боғлиқ бўлади.* Д. И. Менделеев даврий қонунни кашф этишда элементларнинг атом оғирлик қийматларига, физикавий ва химиявий хоссаларига эътибор берди. У барча элементлар бўйсунадиган даврий қонунни тўлиқ намоян қилди ва баъзи элементлар (чунончи: бериллий, лантан, индий, титан, ванадий, эрбий, церий, уран, торий) нинг ўша вақтда қабул қилинган атом оғирликларини 1,5—2 марта ўзгартириш, баъзи элементларнинг (кобальт, теллур, аргоннинг) жойлашиш тартибини ўзгартириш лозимлигини ва ниҳоят 11 та элементнинг (франций, радий, актиний, скандий, галлий, германий, протактиний, полоний, технеций, рений, астат) кашф қилиниши кераклигини олдиндан айтиб берди. Улардан учта элемент (эка-бор, эка-алюминий ва эка-силиций) нинг барча химиявий ва физикавий хоссаларини батафсил баён қилди. 15 йил ичида бу уч элемент кашф қилиниб, Д. И. Менделеевнинг башорати тасдиқланди. Юқоридаги учта элементга гал-

лий (эка-алюмцийга), скандий (эка-борга) ва германий (эка-силицийга) номлари берилди. Д. И. Менделеев ҳар қайси элементнинг тартиб номери ниҳоятда катта аҳамиятга эга эканлигини кўрсатди.

11-§. Даврий система ва унинг тузилиши. Даврий системанинг биринчи варианты 1869 йилда Д. И. Менделеев тузди. Д. И. Менделеев тузган бу системада 63 та элемент бўлиб, ўхшаш элементлар горизонтал қаторларга жойлашган эди. Даврий системанинг иккинчи варианты 1871 йилда эълон қилинди. Бу вариантда ўзаро ўхшаш элементлар вертикал қаторларга жойлашган. Д. И. Менделеев битта вертикал қаторга жойлашган ўхшаш элементларни группа деб, ҳар қайси ишқорий металлдан галогенгача бўлган элементлар қаторини давр деб атади.

Д. И. Менделеев дастлаб таклиф қилган даврий системага кейинчалик (унинг ўзи иштирокида ва у вафот этганидан кейин) бирмунча ўзгаришлар киритилиб, даврий системанинг ҳозирги вариантлари тузилди. У етти давр ва саккизта группадан иборат (китоб муқовасининг ички қисмида даврий система келтирилган).

Ҳозир даврий системада 104 та элемент бор. (105-элемент 1970 йилда кашф қилинган унга нильсбориум номи берилган) I, II ва III даврларнинг ҳар бири фақат биргина қатордан тузилган бўлиб, уларни кичик даврлар, IV, V, VI ва VII даврлар катта даврлар дейлади. IV, V ва VI даврларнинг ҳар қайсиси икки қатордан тузилган, VII давр тугалланмаган даврдир. Биринчи даврдан бошқа ҳамма даврлар ишқорий металл билан бошланиб инерт газ билан тугайди.

Кичик даврларда ишқорий металл билан галоген орасига 5 та элемент, катта даврларда 15 та элемент (VI да 29 та элемент) жойлашган. Шунга кўра катта даврларда бир элементдан иккинчи элементга ўтганда элементларнинг хоссалари кичик даврлардагига қараганда бирмунча сустроқ ўзгаради. Катта даврлар жуфт ва тоқ қаторларга эга. Ҳар қайси катта даврда элементларнинг хоссалари ишқорий металлдан инерт газга ўтган сайин маълум қонуният билан ўзгариб боради, бундан ташқари элементларнинг хоссалари ҳар бир жуфт қатор ичида ва ҳар бир тоқ қатор ичида ҳам маълум равишда ўзгаради. Шунга асосланиб катта даврларда қўшалоқ даврийлик намоён бўлади деб айтилади. Масалан, Be, Mg, Ca, Sr, Ba элементларидан иборат группача Zn, Cd, Hg элементларидан тузилган группачага ўхшайди. Ҳар иккала группача элементларининг максимал валентлиги иккига тенг. Катта даврларнинг жуфт қатор элементлари фақат металллар бўлиб, металллик хусусияти чапдан ўнгга ўтган сайин пасаяди. Тоқ қаторларда чапдан ўнгга ўтиш билан металллик хоссалари янада заифлашиб, металлмаслик хоссалар кучаяди.

Даврий системада 57-элемент лантан ва ундан кейин 14 та элемент лантаноидлар—алоҳида вазиятни эгаллайди. Бу 14 та элемент ўзларининг химиявий хоссалари билан лантанга ва бир-бирларига ўхшайди. Шунинг учун даврий системада бу 15 та элементга фақат битта каттак берилган. VII даврда 89-элемент ва 14 та актиноидларга ҳам бир ўрин берилган. II ва III давр эле-

ментларини Д. И. Менделеев типик элементлар деб атаган. Ҳар қайси группа иккита группачага бўлинади. Типик элементларга эга группача асосий группача номи билан юритилади. Тоқ қаторларнинг элементлари эса ёнаки ёки қўшимча группача деб аталади.

Асосий группача элементлари химиявий хоссалари жиҳатидан ёнаки группача элементларидан фарқ қилади. Буни VII группа элементларида яққол кўриш мумкин. Бу группанинг асосий группача элементлари (водород, фтор, хлор, бром, йод, астат) актив металлмаслар бўлиб, ёнаки группача элементлари (марганец, технеций, рений) — ҳақиқий металллардир.

VIII группанинг асосий группачаси инерт газлар, ёнаки группачаси 9 та металл (темир, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина) дир. Ҳар қайси группа номери ўша группача кирувчи элементларнинг кислородга нисбатан максимал валентлигини кўрсатади. Лекин мис группачасида ва VIII, VII группа элементларида бу қоидадан четга чиқиш ҳоллари рўй беради; чунончи: мис бир ва икки валентли бўлади, олтиннинг валентлиги 3 га етади; VIII группанинг қўшимча группача элементларидан фақат осмий ва иридий 8 валентлик бўлади; VII группа элементи фтор фақат бир валентли бўла олади; бошқа галогенларнинг кислородга нисбатан валентлиги етти (йодда, хлорда), беш (бромда) бўлиши мумкин. Асосий группача элементлари водородга нисбатан ҳам валентик намоён қилади. IV, V, VI ва VII группа элементлари газсимон (ёки учувчан) гидридлар ҳосил қилади. Элементларнинг водородга нисбатан валентлиги IV группадан VII группачага ўтган сайин 4 дан 1 га қадар пасаяди, уларнинг кислородга нисбатан валентликлари эса 4 дан 7 га қадар ортади. Ҳар қайси группача металлмаснинг кислородга нисбатан валентлиги билан водородга нисбатан валентлиги йиғиндиси 8 га тенгдир. Масалан, VI группа элементи селенини кислородга нисбатан валентлиги 6, водородга нисбатан валентлиги 2; уларнинг йиғиндиси 8 дир.

Ҳар бир группа ичида атом оғирлик ортиши билан элементларнинг металллик хоссалари кучайиб боради. Бу ҳодиса, айниқса, асосий группача элементларида яққол намоён бўлади. Франций ва цезий элементлари инг актив металллар ҳисобланади, фтор эса энг актив металлмасдир.

Демак, элементларнинг хоссалари (атом оғирлиги, валентликлари, химиявий бирикмаларининг асос ёки кислота характерига эга бўлиши ва ҳоказолар) даврий системада ва давр ичида ҳам группа ичида маълум қонуният билан ўзгаради. Бинобарин, ҳар қайси элемент даврий системада ўз ўрнига эга ва бу ўрин ўз навбатида маълум хоссалар мажмуасини ифодалайди ва тартиб номер билан характерланади. Шу сабабли, агар бирор элементнинг даврий системада тутган ўрни маълум бўлса, унинг хоссалари ҳақида тўлиқ фикр юритиб, уларни тўғри айтиб бериш мумкин.

Д. И. Менделеев даврий системасидаги бирор элементнинг атом оғирлигини топиш учун уни ўраб турган 4 қўшни элементларнинг

атом оғирликларини бир-бирига қўшиб 4 га бўлиш керак. Масалан, миньяк, бром, олтингугурт ва теллурларнинг атом оғирликларининг йиғиндиси 4 га бўлинса, селеннинг атом оғирлиги келиб чиқади:

$$\frac{32+128+75+80}{4} = 78,85 \text{ (бу сон селеннинг атом оғирлиги 78,96 га}$$

жуда яқин).

Даврий системада элементлар ўртасидаги ўхшашлик уч йўналишда намоён бўлади.

1. Горизонтал йўналишда: бу ўхшашлик—катта давр элементларида, лантаноидлар ва актиноидлар туркумига кирган элементларда учрайди. Масалан, миснинг баъзи хоссалари никелникига ўхшайди.

2. Вертикал йўналишда: даврий системанинг вертикал равишда жойлашган элементлари ўзаро бир-бирига ўхшайди.

3. Диагонал йўналишда: даврий системада ўзаро диагонал жойлашган баъзи элементлар ўзаро ўхшашлик намоён қилади, масалан: Li билан Mg; Be билан Al; B билан Si; Ti билан Nb лар бир-бирларига химиявий хоссалари жиҳатидан ўхшайди.

12-§. Элементларнинг даврий ва даврий бўлмаган хоссалари. Д. И. Менделеевнинг даврий системасида элементларнинг химиявий ва баъзи физикавий хоссалари даврий равишда ўзгаришини акс эттирилади. Даврий равишда ўзгарадиган, яъни бир неча элементдан кейин қайтариладиган химиявий хоссалар қуйидагилардан иборат:

1) элементнинг валентлиги, 2) юқори оксиди ва гидроксидларининг формуллари, 3) уларнинг асос ёки кислота характерига эга бўлиши, 4) оксидларнинг гидратланишга интилиши ва ҳоказо.

Элементларнинг қуйидаги физикавий хоссаларида даврийлик учрайди:

1) атом ҳажмлари, 2) атом ва ионларининг радиуслари, 3) оптик спектрлари, 4) ионланиш потенциаллари, 5) суюқланиш ва қайнаш температуралари, 6) оксид ва хлоридларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари, 7) магнитланиш хоссалари, 8) рангли бирикмалар ҳосил қилиш қобилиятлари ва ҳоказо. Лекин элементларнинг рентген спектрларининг тўлқин узунликлари, ядро зарядлари, атом оғирликлари, атом иссиқлик сифимлари даврий равишда ўзгармайди. Бу хоссалар элементларнинг даврий бўлмаган хоссалари жумласига кириди. Рентген нурларнинг тўлқин узунлиги элементнинг тартиб номери ортиши билан кичиклаша боради. Элементлар атомларининг ядро зарядлари даврий системада бир элементдан иккинчи элементга ўтган сари биттадан ортиб боради. Айни элемент атоми ядросининг заряди ўша элементнинг даврий системадаги тартиб номерига тенг. Элементларнинг атом оғирликлари даврий системада бир элементдан иккинчи элементга ўтиши билан (1,5, —2, —3) углевод бирлиги қадар ортиб боради. Кўпчилик элементларнинг атом иссиқлик сифими 6,3 га тенг бўлиб, элементнинг даврий системадаги ўзинга боғлиқ эмас.

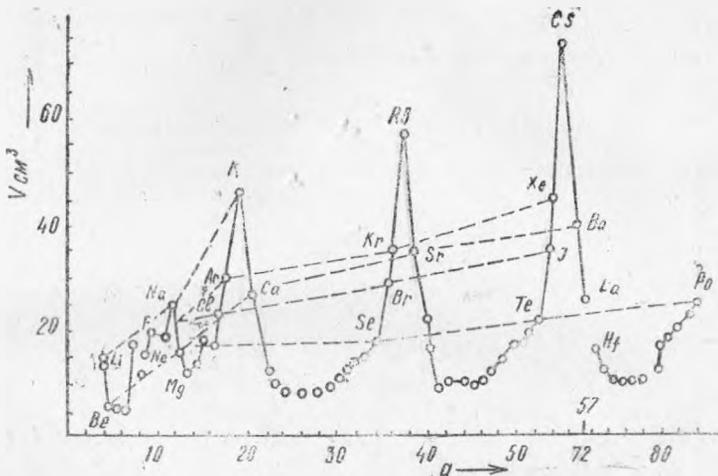
Элементларнинг даврий равишда ўзгарадиган баъзи хоссалари билан танишиб чиқамиз;

а) элементларнинг атом ҳажмлари. Бир грамм-атом элемент шифол қилган ҳажми унинг атом ҳажми деб аталади. Агар бирор элементнинг қаттиқ ёки суюқ ҳолатдаги солиштирма оғирлигини d билан белгиласак, унинг атом ҳажми:

$$V = \frac{A}{d}$$

формула асосида топилади.

Лотар Мейер элементларнинг атом ҳажмлари билан атом оғирликлари орасидаги боғланишни график равишда тасвирлади. Бунинг учун абсциссалар ўқида атом оғирликларини, ординаталар ўқида эса атом ҳажмларини қўйиб, 1-расмда



1-расм. Лотар Мейернинг атом ҳажмлар графиги

курсатишган диаграммани ҳисоб қилди. Бу график атом ҳажмлар қийматининг атом оғирлик ортини билан даврий суратда ўзгаришини кўрсатади. График беш ёшдан иборат; ҳар бир қисм ўз «чўққисига», «кўтарилиш», «пасайиш» соҳаларига ва «чуқурликларига» эга.

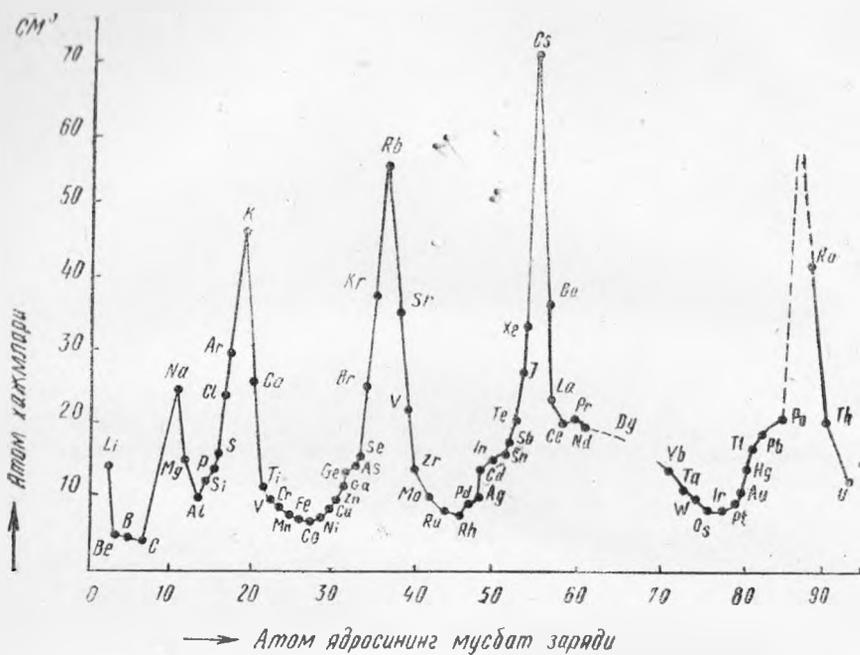
Ўзаро ўхшаш элементлар бу графикда ўхшаш жойларни эгаллайди. Масалан, катта атом ҳажмларга эга бўлган Li, Na, K, Rb, Cs графикнинг «чуққиларига» жойланади. Аксинча, кўшимча гурӯҳча элементлари, масалан, VIII гурӯҳ металлари графикнинг «чуқурликларига» ўрнашади. График қисм-ларининг «кўтарилиш» соҳаларига тиник металлмаслар (фтор, хлор, бром, йод, олтингүрт, селен, теллур) жойланади, «пасайиш» соҳаларини эса — ишқорий-ер металллар (кальций, стронций, барий) эгаллайди.

Ўзаро ўхшаш элементларнинг атом ҳажмлари деярлик бир қизиқда ётади. Абсиссалар ўнга элементларнинг тартиб номери, ординаталар ўқига атом ҳажмлари қўйилса, янада равшанроқ манзара намоён бўлади (2-расм);

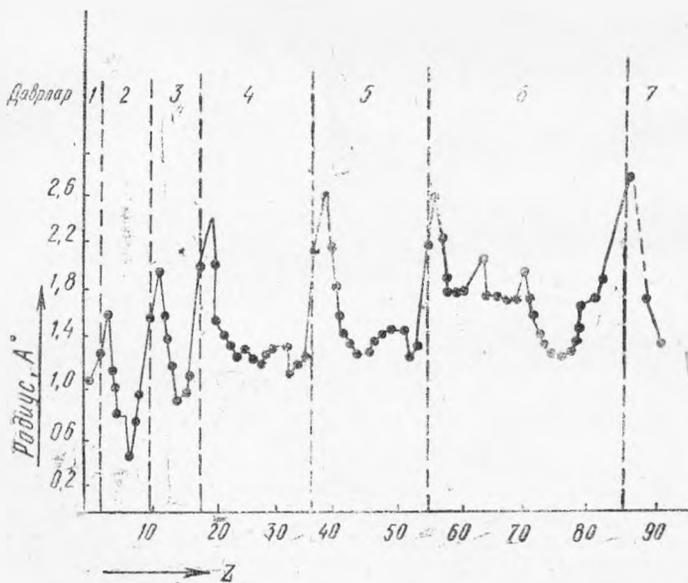
б) элементларнинг солиштирма оғирлиги, суюқлигини температураси, элементлар оксидларининг суюқлигини температураси ва бошқа физикавий хоссалари ҳам даврий суратда ўзгаради;

в) элементларнинг атом радиуслари ҳам даврий суратда ўзгаради. Кристалл латта тартибидан икки атом марказлараро масофаларни ҳозирги вақтда турли фазолиқ сўزلар ердимида жуда аниқ топши мумкин. Фараз қилайлик, ихтиёр-решадан кристалл модда бирор элемент атомларидан иборат бўлсин. У ҳолда икки қўшни атом марказлараро масофани иккига бўлсак, ўша элемент атомининг эффектив радиуси келиб чиқади. Бу радиус атомнинг ҳақиқий радиусидан янги еки кичик бўлиши мумкин, чунки уни ҳисоблашда бир атом иккинчи атомга тегиб туради деб фараз қилинади ва уларнинг бир-бирига таъсир қилиши эътиборга олинмайди.

Элемент атомларининг эффектив радиуслари ҳар қайси даврнинг бошидан охирига утган сайин кичиклашиб боради. Масалан, натрийнинг атом радиуси 1,89 Å, магнийники 1,6 Å; алюминийники 1,573 Å. Катта даврлардаги оралик металлларнинг атом радиуслари ҳам чапдан ўнга томон камайиб боради, лекин бу камайиш асосий гурӯҳча элементлариникига қараганда анча кичик бўлади. Масалан, калицийнинг атом радиуси 1,64 Å; титаники 1,46 Å; темирники 1,26 Å; кобальтники 1,25 Å ва никелники 1,24 Å дир. Лантанондларнинг атом радиуслари



2-расм. Элементларнинг тартиб номерлари билан атом ҳажмлари орасидаги боғлиқлиги графиги



3-расм. Элементлар атом радиусларининг тартиб номери ортishi билан ўзгариши

бир элементдан иккинчи элементга ўтганда жуда оз камаяди. Церийнинг атом радиуси 1,83 Å бўлиб, ўн тўртинчи лантаноид лютецийнинг атом радиуси 1,74 Å дир. Актинонидларнинг атом радиуслари ҳам худди лантаноидларники каби оз камайд.

Д. И. Менделеев системасидаги асосий группача элементларининг атом радиуслари юқоридан пастга томон катталашиб боради.

Қўшимча группача элементларининг атом радиуслари группача ичида биринчи элементдан иккинчи элементга ўтган сари катталашади, лекин иккинчи элементдан учинчи элементга ўтиши билан бир оз қисқаради. Масалан:

Элемент	Ti	Zr	Hf
Атом радиуси	1,46 Å	1,60 Å	1,59 Å

Агар абсциссалар ўқига элементларнинг тартиб номери, ординаталар ўқига элементларнинг атом радиуслари кўйилса, 3-расмда келтирилган графикка эга бўламиз.

г) **Элементларнинг ион радиуслари.** Агар кристалл модда ионлардан (масалан, NaCl, CaF₂) тузилган бўлса, икки қўшни ион ядролараро масофани ионлар радиуслари йиғиндисига тенг деб қабул қилиш мумкин: $d = r_1 + r_2$. Ядролараро масофа d кристалнинг панжара константаси номи билан юришлади. Уни тажрибада рентген нурулари ёрдамида аниқланади.

Агар кристалл панжарани ташкил қилган модда икки иондан иборат бўлса, фақат бир ионнинг радиуси маълум бўлган тақдирдагина $d = r_1 + r_2$ формуласидан фойдаланиб, иккинчи ионнинг радиусини аниқлай оламиз. Демак, ионларнинг радиусини аниқлаш учун, аввало лоақал битта ионнинг радиусини билиш керак.

Оптик усуллар ёрдамида фтор иони F⁻ нинг радиуси ($r = 1,33 \text{ Å}$) билан кислород иони O²⁻ нинг радиуси ($r = 1,36 \text{ Å}$) топишган. Бу ионларнинг радиусларини билишимиздан кейин бошқа ионларнинг радиусларини ҳисоблаб топиш мумкин бўлади.

Масалан, натрий фторид кристалл панжарасининг константаси $d = 2,31 \text{ Å}$. Бундан фтор ионининг радиусини айириб танилаб натрий ионининг радиусини топиш:

$$r_{Na^+} = 2,31 \text{ Å} - 1,33 \text{ Å} = 0,98 \text{ Å}$$

Натрий ионининг радиуси маълум бўлгандан кейин, хлор ионининг радиусини топиш кийин эмас. Тош туз (NaCl) ни рентген нурулари ёрдами билан текшириш натижасида топишган панжара константаси $d = 2,79 \text{ Å}$. Бу қиймат натрий ва хлор ионларининг радиуслари йиғиндисига тенг. Бундан натрий ионининг радиусини айириб таниласак, хлор ионининг радиуси чиқади:

$$r_{Cl^-} = 2,79 \text{ Å} - 0,98 \text{ Å} = 1,81 \text{ Å}$$

Шундай йўл билан бошқа ионларнинг радиусларини ҳам топиш мумкин.

Бундай топишган радиуслар ионларнинг ҳақиқий радиуслари эмас, балки эф-фектив радиусларидир; бу радиусларни ҳисоблашда ионларнинг электрон қаватларини бир-бирига таъсир қилиши эътиборга олинмайди.

Элементлар узидан электрон йўқотиб, катионларни ҳосил қилади. Барча катионларни куйидаги уч группача бўлиш мумкин.

I. Сиртқи қавати инерт газ тузилишига ўхшашган ионлар, II сиртқи қаватида 18 электрон бёр ионлар ва III сиртқи қаватидаги электронлар сон 8 билан 18 орасида бўлган ионлардир.

Сиртқи қавати инерт газ тузилишига ўхшашган ионлар энг барқарор ионлар ҳисобланади, иккинчи синф ионлари—барқарорлик жиҳатидан иккинчи ўринда, III синф ионлари эса учинчи ўринда туради.

Элементларнинг ион радиусларини ўрганиб, куйидаги хўлосаларга келинган:

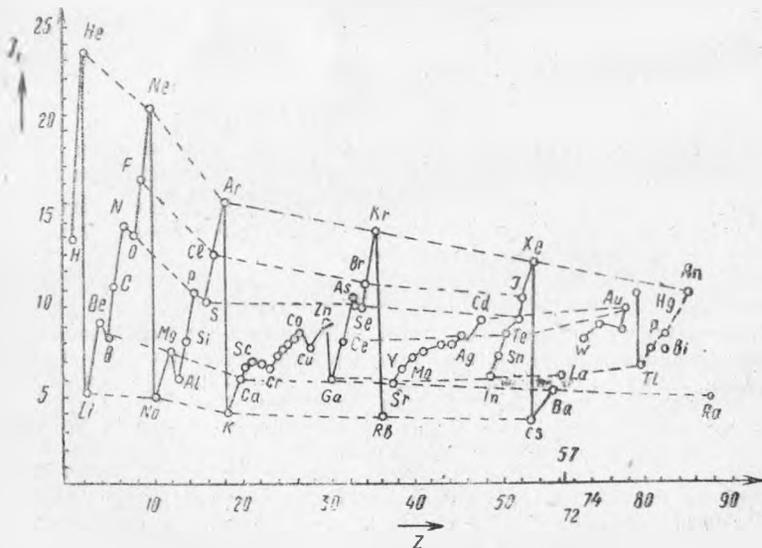
1) элементларнинг ион радиуслари Д. И. Менделеев системасида даврий равишда ўзгаради;

2) мусбат ионнинг радиуси ўша элементнинг нейтрал атоми радиусидан кичик бўлади; манфий ионники эса катта бўлади;

3) асосий ва қўшимча группача элементлари ионларининг радиуслари юқоридан пастга томон катталаниб боради; лекин бирор қўшимча группачанинڭ VI даврдagi элементидан VII даврдagi элементига ўтганда ион радиуслар ниҳоятда кам ўзгаради;

4) лантаноидлар ионларининг радиуслари элементнинг тартиб номери ортган сари кичиклаша боради (масалан, цериий иони Ce^{3+} нинг радиуси 1,07 Å, лютеций иони Lu^{3+} нинг радиуси 0,85 Å). Бу ходиса лантаноид киришим номи билан юритилади.

д) элементларнинг ионланиш энергиялари ҳам даврий равишда ўзгаради. Атомдан бирор электронни тасомилга чиқариб юбориб, атомнинг ўзини ион ҳолатига айлантириши үчүн зарур бўлган энергия миқдори атомнинг I ионланиш энергияси дейилади. Агар атомдан бир электрон чиқиб кетса, атом бир зарядли мусбат ионга айланади; агар бу иондан яна бир электрон чиқиб кетса, икки зарядли мусбат ион ҳосил бўлади. Бу вақгда сарф этилган энергия—атомнинг II ионланиш энергияси дейилади. 4-расмда элементларнинг I ионланиш энергиялари (I_1) билан тартиб номери орасидаги боғланиш диаграммаси келтирилган (абсциссалар ўқига тартиб номери, ординаталар ўқига I ионланиш энергияси қўйилган). Бу графикда 6 та максимум, 5 та минимум нуқталарни кўрамиз. Энг юқори максимумни гелий, қолган максимумларни бошқа инерт газлар эгаллаган, ишқорий металллар графикнинг минимум нуқталарига жойланган. Ишқорий металллар осонлик билан ўз электронларини йўқотиб, бир зарядли мусбат ионларга айланади. Шунинг учун ишқорий металлларнинг ионланиш энергиялари бошқа элементларникидан кичикдир. Давр ичида чапдан ўнгга томон ионланиш энергиясининг қиймати тартибсиз равишда ортиб боради.



4-расм. I_1 - Z орасидаги боғланиш графикаси.

13- §. Даврий қонун ва даврий системанинг тараққиёти. Даврий қонун ва даврий система химия фанининг тараққиётида катта аҳамиятга эга бўлди. У янги илмий кашфиётлар қилишда муҳим урин тутди. Атом тузилиши назарияси кашф қилингандан кейин қуйидаги муҳим масалалар ҳал қилинди:

1) химиявий хоссаларнинг даврий ўзгариши; 2) даврий системанинг группаларга, асосий ва қўшимча группачаларга бўлиниши; 3) ерда кам учрайдиган лантаноидлар қатори борлиги; 4) химиявий хоссаларнинг қонуний ўзгариши; 5) аргон ва калий; кобальт ва никель; теллур ва йод; торий ва протактинийларнинг атом оғирликларининг қийматларига қараб системага жойлаштиришда қонундан оз бўлсада, четланишлик сабаблари аниқланди.

Ф. Энгельс даврий қонуннинг кашф этилишини «илмий жасорат» деб атади¹. Ҳақиқатан ҳам даврий қонун фактик материални бир-бирига боғлаб, чуқур мазмун яратади. Д. И. Менделеевнинг даврий қонунини ва даврий системаси ҳақидаги ғоялари икки йўналишда ривожланади; булардан бири—элементларнинг даврий хоссаларини билан бўлса, иккинчиси даврий системани янги-янги нусхаларда (вариантларда) яратишдан иборат бўлди.

Элементларнинг янги ўрганилган даврий хоссалари қаторига—уларнинг атом радиуслари, ионланиш потенциаллари, электроманфийликлари каби хоссалари қўшилди. Ундан ташқари, рус олими Е. Б. Бирон 1915 йилда Д. И. Менделеевнинг ҳар қайси группачасида асосий даврийликдан ташқари яна икки ламчи (дуварак) даврийлик мавжудлигини кашф этди. Элементларнинг хоссалари ҳар қайси группачада бир текисда ўзгармасдан, балки группачада ҳам узинга хос даврийлик бордир; масалан, галогенларнинг кислородли бирикмаларининг барқарорлиги фтордан хлорга ўтган сари кучаяди, лекин хлордан бромга ўтганда сусаяди; бромдан йодга ўтгани билан яна кучаяди.

Д. И. Менделеевнинг даврий системаси учун таклиф қилинган вариантлар сонини қарийб 150 дан ортиб кетди. Лекин булардан энг муҳимлари қуйидагилардан иборат: 1) С. А. Шчукарёв варианты, 2) А. Вернер варианты, 3) Бор-Гомсон варианты, 4) Б. В. Некрасов варианты ва ҳоказо. Ҳозирда қўлланилаётган даврий система 1967 йилда (Издательство «Химия» нашриёти томонидан) Селинов таҳрири остида босилиб чиқарилди. У даврий системанинг эски вариантларидан кескин фарқ қилади. Бу системада 8 та группа бўлиб, инерт газлар VIII группанинг асосий группачасига киритилган. Атом оғирликлар углерод бирлигида кўрсатилган; водород фақат VII группага жойлаштирилган. Даврий системанинг бу варианты атом тузилиши ҳақидаги барча маълумотларни ўз ичига олади.

¹ Ф. Энгельс. Диалектика природы, партиздат. 1933 й, 129-бет.

АТОМ ТУЗИЛИШ НАЗАРИЯСИ

14-§. Атом тузилиши. Атом электронейтрал система. Модомики, атомда электронлар бор экан, уларни нейтраллаб турадиган мусбат зарядли қисми ҳам бўлиши керак. Дарҳақиқат, инглиз олими Резерфорд атомнинг мусбат қисми борлигини 1911 йилда кашф этди ва уни *атом ядроси* деб атади.

Резерфорднинг шогирди Чадвик, мис, олтин ва платина пластинкалар (масалан, қалинлиги тахминан 0,0005 мм бўлган олтин зар) сиртига α -заррачалар ёғдириб, уларнинг металлдан ўтиш йўлларини текширди. Ажойиб натижа кузатилди. Ёғдирилган α -заррачаларнинг кўпчилиги қисми металл пластинкадан тўппа-тўғри ўтиб кетаверди, заррачаларнинг жуда оз қисми ўзининг дастлабки йўлидан маълум бурчакка оғди, лекин баъзи заррачаларгина (юз мингтадан биттаси) дастлабки йўлнинг қарама-қарши томонига қайтди. Бу ҳодиса α -заррачаларнинг *ёйилиши* деб аталди. α -заррачалардан баъзилари ўз ҳаракат йўналишини бундай кескин ўзгартиришига сабаб шуки, улар атом ичида унинг мусбат зарядли ва α -заррачага қараганда катта массали таркибий қисми билан тўқнашади, мусбат зарядли ядронинг электр майдони α -заррача ҳаракатига қаршилик кўрсатиши натижасида, заррача ўз йўлини маълум бурчакка ўзгартиради ёки тамомила орқага қайтади. α -заррачанинг электрон билан тўқнашиши унинг дастлабки йўлини сезиларли даражада ўзгартира олмайди, чунки электрон массаси α -заррача массасига қараганда кариб 7360 марта кичикдир. Резерфорд бу тажриба натижаларига асосланиб, атом тузилишининг **планетар назариясини** яратди. Бу назарияга мувофиқ, *ҳар қандай элемент атоми марказида жуда кичик ўринни эгалловчи ядро жойланади, унинг атрофида электронлар худди планеталар қўши атрофида ҳаракат қилгани каби, ўз орбиталари бўйлаб айланиб туради.* Атомнинг қарийб ҳамма массаси ядрога бўлиб, у мусбат зарядга эга. Ядро материалнинг солиштирма оғирлиги ниҳоятда катта, чунки ядронинг ҳажми жуда кичикдир. Атомнинг диаметри 10^{-8} см бўлса, ядронинг диаметри 10^{-13} — 10^{-12} см ни ташкил қилади. Агар ядро массаларни бир жойга зич йиғиш мумкин бўлса эди, 1 см³ га ғуж йиғилган атом ядроларнинг оғирлиги 116 миллион тонна келар эди.

Атом электронейтрал бўлиб, ядро атрофидаги электронларнинг умумий сони ядронинг мусбат зарядига тенгдир. Кейинчалик олиб борилган тадқиқотлар атом ядросининг мусбат заряди ўша элементнинг Д. И. Менделеев даврий системасидаги *тартиб номерига* баъравар эканлигини исбот қилди.

1920 йилда Чадвик α -заррачаларнинг металл пластинкалардан ўтишини текшириб, мис атомининг ядро заряди 29,3 га, қумуш атоми-

нинг ядро заряди 46,3 га ва платина атомининг ядро заряди 77,4 га тенг эканлигини топди.

Демак, атом ядросининг заряди элементнинг Менделеев даврий системасидаги тартиб номерига тенг (Cu нинг тартиб номери 29, Pt ники 78, Ag ники эса 47 дир).

Атом электронейтрал бўлгани учун ядро атрофидаги электронларнинг умумий сони ядронинг мусбат зарядига баравардир.

Резерфорд назариясига мувофиқ, электронлар ядро атрофида доимо айланиб туради. Мусбат ядро билан электронлар орасида тортилинч кучи электронларнинг марказидан қочиш кучи билан мувозанабатда бўлади: $\frac{mv^2}{r} = \frac{ee}{r^2}$; бу ерда m —электрон массаси, v —тезлик, e —заряди, r —ядро билан электрон орасидаги масофа.

Резерфорд назарияси ёрдами билан элементларнинг кўпгина физикавий ва химиявий хоссаларини изоҳлаб бериш мумкин бўлди; лекин бу назарияда қуйидаги зиддиятлар бор эди. Биринчидан, классик электродинамикага мувофиқ электр зарядига эга бўлган бирор жисм ҳаракат қилса, у ўзидан электромагнит нурлар чиқариши лозим ва бунинг натижасида унинг энергияси албатта камайиши керак. Ундан ташқари, агар Резерфорд назарияси қониқарли назария бўлганида эди, элементларнинг атом спектрлари ёппа спектрлар бўлиши керак эди. Ваҳоланки барча элементларнинг спектрлари айрим-айрим чизиқлардан иборат.

Бу қарама-қаршиликларни енгиш учун классик механика ва электродинамиканинг қонунилари атомлар ичида содир бўладиган процессларга қўлланила олмайди деб фараз қилиш зарур эди.

Даврий қонунининг физикавий маъносини аниқлашда Мозли қонунини катта аҳамиятга эга бўлди.

15- §. Элементларнинг рентген спектрлари ва Мозли қонуни. Рентген нурлари ниҳоятда тез ҳаракатдаги электронларнинг бирор қаттиқ жисмга бориб урилиши натижасида ҳосил бўлади. Рентген нурларининг спектрини ҳосил қилиш учун антиматод синаладиган металлдан ясалади ёки платинадан ясалган антиматодга синаладиган элементнинг бирор бирикмаси жойланади, сўнгра ҳосил бўлган нурни кристаллдан ўтказиб, рентген нури таркибий қисмларга парчаланadi. Спектр ҳосил қилинадиган экран сифатида фотопластинка олинади; пластинка очилтирилганидан кейин унда спектр чизиқлари равшан кўринади. Ҳар қайси элементнинг рентген спектри бир-бирига яқин жойлашган бир неча чизиқдан ёки чизиқларнинг бир неча группасидан, яъни сериялардан иборат; улар K -серия, L -серия, M -серия шаклида ифодаланади. Чизиқларнинг жойланиши ҳар хил элементларда мутлақо ўхшаш бўлади. Лекин турли элементларнинг рентген нурлари фақат тўлқин узунликлари билан фарқ қилади.

1913 йилда инглиз олими Г. Мозли кальцийдан ($Z=20$) бошлаб то рухгача ($Z=30$) бўлган 11 та элементнинг рентген спектрларини системали равишда текшириб, бу элементлардан ҳар қайсисининг рентген спектридаги K -серияси бир-бирига яқин жойлашган иккита чизиқ — K_2 ва K_3 дан иборат эканлигини кузатди.

1A°		2		β		α		3	
22	Ti								
23	V								
24	Cr								
25	Mn								
26	Fe								
27	Co								
28	Ni								
29	Cu								
30	Zn								
1A°		2		β		α		3	

5-расм. Ti дан Zn гача бўлган элементларнинг K_{α} ва K_{β} рентген спектрларидаги серия чизиқларининг жойланиши

Ҳосил қилинган рентген спектрларининг расмларини элементларнинг тартиб номерлари ўсиш тартибида юқоридан пастга қаратиб жойлаштирди. 5-расмда Ti дан Zn гача бўлган элементлар учун K -сериядаги K_{α} ва K_{β} чизиқларининг жойланиши кўрсатилган. Расмдан кўрамизки, бир элементдан иккинчи элементга ўтганда элементларнинг тартиб номерлари ортиб борганида K_{α} ва K_{β} чизиқлари чап томонга қараб, яъни тўлқин узунлигининг камайиш томонига қараб силжийди. Силжиш катталиги Ti дан V га ўтганда қанча бўлса, V дан Cr га ўтганда худди шунча бўлади; демак тартиб номери битта ортса, ҳар сафар бир хилда си жиш рўй беради; тартиб номери иккита ортса, силжиш ҳам икки ҳисса ортиқ бўлади.

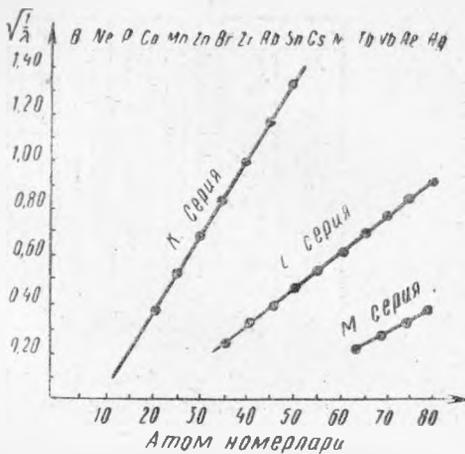
Бу текширишларга асосланиб Мозли қуйидаги қонунни таърифлади: *элементларнинг рентген спектрларидаги характерли чизиқларга тўғри келадиган тебраниш частоталарининг квадрат илдизлари элементларнинг Д. И. Менделеев системасидаги тартиб номерига боғлиқ бўлади:*

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b).$$

бу формулада Z — элементнинг тартиб номери, a ва b доимий катталиқлар. Агар абсциссалар ўқига элементларнинг тартиб номерлари, ординаталар ўқига $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ қийматлари қўйилса, улар орасидаги боғланиш, график жиҳатдан олганда, тўғри чизиқ билан ифодаланади (6-расм); лекин абсциссалар ўқига атом оғирлик қийматлари қўйилганида баъзи жойлари синган тўғри чизиқли график ҳосил бўлади.

Мозли қонуни элементларнинг атом тузилишини ўрганишда, янги элементларни кашф этишда катта аҳамиятга эга бўлди. Бу қонун элементларнинг Д. И. Менделеев даврий системасидаги тартиб номерида маълум бир физикавий маъно борлигини очиқ кўрсатди. Ўша вақтда водороднинг тартиб номери $Z=1$, гелийники $Z=2$ деб қабул қилинганда, барийгача ($Z=56$) бўлган барча элементларнинг тартиб номерларини аниқлаш ҳеч қандай қийинчилик туғдирмади;

барийдан кейин келадиган элементларга тартиб номер бериш мумкин эмас эди, чунки ушунда антагондлар группасида нечта элемент борлиги номалум эди. Химиклар танталнинг характеристик рентген спектрини текширишди. Спектрнинг K_{α} чигини учун λ қиймати топилди, ушунга Моэли формуласига қўйиб, танталнинг тартиб номери $Z = 73$ эканлиги аниқланди. Шунга қараб, барий ($Z = 56$) билан тантал орасида 16 та элемент борлиги маълум бўлди. Ушунда барий билан тантал орасидаги мавжуд элементлар сони 14 та эди. Тартиб номерлари $Z = 61$ ва $Z = 72$ бўлган элементлар номалум эди. Моэли қонуни $Z = 72$ элементнинг цирконийга ўхшаш эканлигини кўрсатиши учун, у элемент 1924 йилда Хевеши томонидан цирконий минералларида кашф этилди ва унга гафний номи берилди. Рентген спектрларини текшириш асосида рений ($Z = 75$), технеций ($Z = 43$) элементлари кашф этилди. Тартиб номери $Z = 61$ бўлган элементнинг табиатда учрамаслиги аниқланди.



6-расм. Моэли қонунининг график ифодаси

Моэли қонуни, Д. И. Менделеев даврий системасига кобальтчи шобалдан, тедаурин йоддан аввал жойлаштириб, табиат қонунини янада кўрсатиши ҳам эътироф қилди.

10-§. Элементлар атомларининг спектрлари. Химиявий элементларнинг спектрларини ўрганиш навижасида қўлга киритилган маълумотлар атом тузилиш навижасини яратишда экспериментал асослардан бири бўлиб хизмат қилди.

Ширар атомдан чиқадиган суратнинг таркибий қисмларга ажратилиш навижасида қўшил буладиган спектр—и у р л а н и ш ёки эмиссион спектр деб аталади.

Ҳар қандай элемент атомининг ўзига хос спектри бўлиб, бу спектр маълум тўлқин узунликларга мувофиқ келадиган чизиқлар тўпламидан ташқил топади.

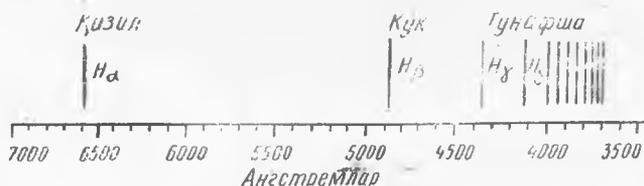
Тебранма процессини тўла характерлаш учун унинг тўлқин узунлиги λ ни, амплитудаси a ни ва тезлиги u ни билиш керак. Вақт бирлиги ичиде босиб ўтиладиган тўлқинлар сони *тебраниш частотаси* номи билан юритилади; унинг сон қиймати $\nu = \frac{u}{\lambda}$ нисбатидан топилади. Тўлқин узунлиги кичик бўлган тебранма процессларининг частотасини характерлаш учун тўлқин сон деб аталади.

диган катталиқ киритилган. Тўлқин сон $\bar{\nu}$ бир сантиметр масофага жойланадиган тўлқинлар сонини кўрсатади:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ ёки } \nu = c \cdot \bar{\nu}$$

Кўрилик элементларнинг атом спектрлари жуда мураккаб тузилган бўлади. Сезгир аппаратлар ёрдами билан олиб борилган текширишлар, атом спектрларнинг баъзи чизиқлари аслида ёнма-ён ётган бир неча чизиқлардан иборатлигини, яъни мультиплет эканлигини кўрсатди; баъзилари учта-учта чизиқдан иборат; улар триплет дейилади; қўшалоқ чизиқдан иборат спектр чизиги дублет, якка чизиқдан иборат спектр чизиги синглет деб аталади. Агар нур манбаи магнит майдонига киритилса, спектрнинг якка чизиқлари ҳам парчаланиб кетади: бир чизиқ ўзинга ёнма-ён ётувчи бир неча чизиқ ҳосил бўлади. Бу ҳолатта Зееман эффекти номи билан кўрсатилади. Ёруғлик манбаи элемент майдонига киритилганида ҳам спектрдаги якка чизиқлар парчаланadi.

Ҳозирги замон фани атом спектридаги ҳар қайси чизиқнинг пайдо бўлиш себабларини аниқ аниб бера олади. Қуйида водород спектрини кўраётимиз. Водород спектри атом элементларнинг спектрлари ичида энг оддийсидир. Унинг кўзга кўринувчан соҳасида 4 та чизиқ бор. Улар H_α , H_β , H_γ , H_δ белгилари билан кўрсатилади (7-расм). Водород спектрининг кўзга кўринувчан со-



7-расм. Водород спектри

ҳасига яқин ультрабинафша соҳаси текширилганида яна бир неча чизиқларнинг борлиги маълум бўлади. Улар юқорида айtilган тўртта чизиқ билан бирга қўшилиб, водород спектрининг Бальмер сериясини ташкил қилади. Швецария олими Бальмер 1885 йилда водород спектрини текшириб, ҳар қайси чизигига мувофиқ келадиган тўлқин сонларни топиш учун қуйидаги эмпирик формулани таклиф этди:

$$\lambda = 3645,6 \frac{n^2}{n^2 - 4} \text{ ёки } \frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{1}{3645,6} \cdot \frac{n^2 - 2^2}{n^2};$$

$$\text{ёки } \bar{\nu} = 4 \cdot \frac{1}{3645,6 \cdot 10^{-8}} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) = 109677,59 \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right);$$

$$\text{ёки } \bar{\nu} = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2}.$$

Бу формуладаги $R = 109677,59 \text{ см}^{-1}$ ва $n = 3, 4, 5 \dots$ Бальмер формуласидаги R ни Ридберг константи деб юритилади.

17- §. Квантлар назарияси. М. Планк 1900 йилда квантлар назариясини майдонга ташлади. Бу назарияга мувофиқ энергия узлуксиз равишда ажралиб чиқмайди, балки у майда-майда заррачалардан — квантлардан иборат.

Ҳар қайси квантнинг қиймати шу нур тўлқинларининг бир секундада тебраниш сонига боғлиқ. Ҳар қандай тебранма система энергияни фақат квантлар ҳолида ютади ёки ўзидан квантлар ҳолида чиқаради. Ҳар қайси квант катталиги қуйидаги Планк тенгламаси билан ҳисобланади: $\epsilon = h\nu$

Бу ерда ϵ — энергия кванти; h — Планк доимийси; $h = 6,624 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек; $h = 6,624 \cdot 10^{-34}$ жоуль·сек; ν — тебраниш частотаси; $\nu = \frac{c}{\lambda}$ c — ёруғлик тезлиги; λ — тўлқин узунлиги.

М. Планк назариясидан келиб чиқадиган ҳулосалар тажрибада топилган натижаларга тўла мувофиқ келди. Ёруғлик квантларининг ҳақиқатан мавжудлигини бошқа хил тажрибалар ҳам исботлади. Ҳақиқатда Планк тенгламаси табиат ҳақидаги асосий қонунлардан бири деб танилди. Планк тенгламаси асосида спектрдаги ҳар қайси нуқтага мувофиқ келадиган ёруғлик энергиясининг квантини ҳисоблаш мумкин. Масалан, водород спектрининг H_{α} чизиғи учун ϵ ни қуйидагича ҳисоблаймиз:

$$\lambda = 6562,8 \text{ \AA} = 0,656 \cdot 10^{-4} \text{ см}; \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{Бундан} \quad \nu = \frac{2,9977 \cdot 10^{10}}{0,656 \cdot 10^{-4}} = 4,58 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1};$$

$$\epsilon = h\nu = 6,624 \cdot 10^{-27} \cdot 4,58 \cdot 10^{14} = 3,03 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

1905 йилда А. Эйнштейн нурнинг энг кичик улуши — квантини фотон деб атади. Бир фотон $h\nu$ га тенг.

18- §. II. Бор назарияси. Атом тузилишини ўрганишнинг ажойиб бевоситаларидан бири — 1913 йилда Дания олими Нильс Бор таълиф қилган — водород атомининг тузилиш назарияси бўлди. II Бор ўз назариясини яратишда Резерфорд фикрига ва квантлар назариясига асосланди.

II Бор назариясининг биринчи постулатига кўра, электрон ядро атрофида фақат квантланган, яъни маълум энергия даражасига мувофиқ келадиган орбиталар бўйлаб айланади. Бу орбиталардан қайси бирининг электрон билан банд этилиши атомнинг энергиясига боғлиқ. Агар атомнинг энергияси миңимал қийматга эга бўлса, электрон ядрога энг яқин биринчи орбита бўйлаб ҳаракат қилади; атомнинг бу ҳолатини *талғиланмаган, нормал ёки асосий ҳолат* дейилади. Бу ҳолда электрон ядро билан энг мустаҳкам боғланган бўлади. Қўшимча энергия қабул қилган атом *ғалаёнланган ҳолатга* ўтади; бу вақтда унинг электрони биринчи орбитадан бошқа, яъни ядродан узоқроқ орбиталарнинг бирига ўтиб, ўша ерда ҳаракат қи-

лади. Бинобарин, галаёнланган атомнинг энергияси галаёнланмаган атомнинг энергиясидан ортиқдир. Лекин атомнинг галаёнланган ҳолати ниҳоятда қисқа муддатлидир: у секунднинг юз миллион улуғи қадар оз вақт давом этади; сўнгра, ядрога яқин орбиталарнинг бирига ва ниҳоят биринчи орбитага (ёки тўғридан тўғри биринчи орбитага) қайтиб ўтади.

Н. Бор назариясининг биринчи постулатига мувофиқ квантланган орбита бўйлаб ҳаракат қилаётган электроннинг ҳаракат миқдори моменти mvr катталик жиҳатидан $\frac{h}{2\pi}$ га қаррали бўлади, яъни $mvr = \frac{nh}{2\pi}$ (бу ерда n — бош квант сон бўлиб, $n = 1, 2, 3, 4$, r — орбита радиуси, v — электроннинг ҳаракат тезлиги). Бу формуладан ва Резерфорднинг $\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$ формуласидан фойдаланиб, электроннинг тезлиги ва орбиталар радиуси учун қуйидаги тенгламаларни оламиз:

$$v = \frac{2\pi^2 e^2}{h} \cdot \frac{1}{n}; \quad r = \frac{h^2}{4\pi e^2 m} \cdot n^2.$$

Бу тенгламалардан иккита хулоса келиб чиқади:

а) электрон квантланган орбиталарнинг энг кичиги бўйлаб айланса, атом энг барқарор ҳолатни эгаллайди; водород атомида бу орбитанинг радиуси $0,53 \text{ \AA}$ га тенг. Иккинчи орбитанинг радиуси биринчисиникига қараганда тўрт марта, учинчи орбитаники эса тўққиз марта каттадир;

$$\text{бинобарин: } r_1 : r_2 : r_3 : \dots = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots \text{ дlr.}$$

б) водород атоми электроннинг квантланган биринчи орбитадаги ҳаракат тезлиги $v = 2200 \text{ км/сек}$ га тенг. Иккинчи квантланган орбитада унинг ҳаракат тезлиги икки марта, учинчи орбитада уч марта кичик; бинобарин:

$$v_1 : v_2 : v_3 : \dots = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \dots$$

Электрон узоқ орбитадан яқин орбитага ўтганда атом электромагнит нур чиқариб, ўз энергиясини камайтиради.

Н. Бор назариясининг иккинчи постулатига кўра, электрон бир орбитадан бошқа орбитага ўтгандагина атом ўз энергиясини ўзгартиради; *электрон квантланган орбиталар бўйлаб айланганида, атом энергия чиқармайди ва энергия ютмайди.* Галаёнланмаган атомда электрон чексиз узоқ вақт биринчи орбита бўйлаб айланади. Бинобарин, галаёнланмаган атом барқарор системадир.

Электрон ядродан узоқда турган орбитадан ядрога яқин орбитага ўтганда атом ёруғликнинг бир квантига тенг энергия чиқаради. Бу квантнинг катталиги дастлабки ва охириги ҳолатларнинг энергиялари орасидаги айирмага тенгдир:

$$\epsilon = E_1 - E_2 = h\nu.$$

Бу ерда E_1 ва E_2 атомнинг дастлабки ва охириги ҳолатларлаги энергияси, h — Планк доимийси, ν — нурнинг бир секундадаги тебранишлар сони (частотаси), $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (c — ёруғлик тезлиги, λ — ёруғликнинг тўлқин узунлиги).

II. Бор назарияси водород атоми спектрининг турли соҳаларидаги айрим-айрим чизиқларнинг келиб чиқиш сабабларини туғри тushuntира олди: агар ғалаёниланган водород атомида электрон ядродан узюкроқда турган орбиталардан иккинчи орбитага ўтса, спектрининг кўзга кўринувчан соҳасидаги чизиқлар юзага чиқади, биринчи орбитага ўтганда ультрабинафша соҳадаги, учинчи орбитага ўтганда инфрақизил соҳадаги спектр чизиқлари ҳосил бўлади ва ҳоказо. Ёншобарин, Н. Бор назарияси атом тузилишини ўрганишда зарур босқич бўлиб хизмат қилди.

Электрон бирор квантланган орбитада ҳаракат қилса, унинг кинетик энергияси $\frac{mv^2}{2}$ га, потенциал энергияси эса $-\frac{e^2}{r}$ га тенг. Унинг умумий энергияси:

$$E = \frac{mv^2}{2} + \left(-\frac{e^2}{r}\right) \text{ бўлади.}$$

Агар бу формулага юқорида r ва v учун топилган ифодаларни қўйсақ, умумий энергия учун қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2};$$

Электрон n_1 -орбитада ҳаракат қилса, унинг умумий энергияси:

$$E_1 = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n_1^2};$$

n_2 -орбитада эса

$$E_2 = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n_2^2}$$

бўлади.

Агар электрон иккинчи орбитадан биринчи орбитага ўтса, бу орбиталар энергияси орасидаги айирма ажралиб чиққан ёки ютилган ёруғлик квантига тенг бўлади:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

буни

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Электрон ядродан n_2 -орбитадан n_1 -орбитага ўтганда ажралиб чиқадиган нурунинг чизиғи:

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

бўлади (бу ерда $n = 1, 2, 3, \dots$).

Агар бу тенгламани Бальмер формуласига таққосласак, Ридберг константаси $R = \frac{2\pi^2 me^4}{9hc^3}$ эканлигини кўрамиз. Бунда $c \cdot R = 3,3 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$ ёки $R = 109677,691 \text{ см}^{-1}$.

Бор назарияси водород спектри чизиқларининг ҳосил булишини қуйидагича тushuntиради:

агар электрон учинчи орбитадан иккинчи орбитага ўтса, водород спектрининг H_α чизиғи ҳосил бўлади. Туртинчи орбитадан иккинчи орбитага ўтса, H_β чизиғи орбитадан иккинчи орбитага ўтса, H_γ чизиғи вужудга келади (8-расм).



8-расм. Водород спектрининг ҳосил булиш схемаси

Агар электрон тўртинчи, бешинчи ва ҳоказо орбиталардан учинчи орбитага ўтса, нодирод спектрининг инфрақизил соҳасида Пашен серияси ҳосил бўлади:

$$\nu = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 4, 5, 6, \dots$$

Агар электрон иккинчи, учинчи ва ҳоказо орбиталардан биринчи орбитага кўчса, водород спектрининг ультрабинафша соҳасида Лайман серияси ҳосил бўлади:

$$\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad \text{ёки } \nu = 3,3 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

Шундай қилиб, Бор назарияси водород спектрининг ҳосил бўлишини изоҳлаб берди. Иккинчидан, Бор назарияси атомдаги электронларнинг энергия даражалари ҳақида тасаввур ҳосил қилди. Бошқача айтганда, атомдаги ҳар қайси орбитанинг ўзига хос энергия даражаси бўлишини кўрсатди. Энергия даражалари

$$E = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

формула билан ҳисобланади. Бу формуладаги n бош квант сон деб аталади. Бу формуладан фойдаланиб, водород атомининг нонланиш энергиясини ҳисоблаб олиш мумкин. Агар формуладаги ўзгармас катталиклар ўрнига уларнинг сон қийматларини қўйсақ, қуйидаги содда формулани оламиз:

$$E = - \frac{13,6}{n^2} \text{ э. в.} \quad \text{ёки } E = - \frac{312}{n^2} \frac{\text{ккал}}{\text{г-э}}$$

Демак, водород атомининг биринчи орбитаси бўйлаб ҳаракат қилаётган электрон атомдан бутунлай чиқариб юбориш учун: $E = \frac{13,6}{1^2} = 13,6 \text{ э. в.}$ энергия талаб қилинади, яъни ташқаридан атомга 13,6 э. в. энергия берилиши керак. Иккинчи орбитадаги электронни чиқариб юбориш учун: $E = \frac{13,6}{2^2} = 3,4 \text{ э. в.}$ энергия сарф бўлади.

Лекин Бор назарияси камчиликлардан ҳоли эмас. У спектр чизиқларининг магнит ва электр майдонида парчаланиш ҳодисасини водороддан бошқа элементларнинг спектрларида тушунтира олмади. Сўнгра Зоммерфельд ва бошқа олимлар Бор назариясини ривожлантириб, кўп электронли атомларнинг тузилиши назариясини яратдилар. Атомларда квантланган орбиталар доира шаклидагина эмас, балки эллипс шаклида ҳам бўлиши мумкинлиги кўрсатилди; орбиталар фақат текисликка жойланибгина қолмай, фазода турли вазиятда бўлиши мумкин. Бу назария спектрларда кузатиладиган жуда кўп ҳодисаларни тўғри тушунтириб берди. Лекин кейинчалик Бор-Зоммерфельд назарияси бир қадар камчиликларга эга бўлгани учун бу назарияни тўлқин-механик тасаввурлар билан алмаштирилди. Бу борада Де Бройль, Шредингер ва Гейзенбергларнинг гоёлари катта роль ўйнади.

Мисол. Водород атомнда электрон тўртинчи орбитадан иккинчи орбитага кўчиб ўтганида ажралиб чиқадиган нурунинг тўлқин узунлиги топилсин.

Ечиш. Масалани ечиш учун Бальмер формуласидан фойдаланамиз (ва $1 \text{ см} = 10^8 \text{ \AA}$ эканлигини ҳам назарга оламиз):

$$\nu = 3,3 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Берилган масаллада $n = 4$; шунинг учун

$$v = 3,3 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right) = 3,37 \cdot 10^{15} \cdot \frac{3}{16}$$

буylan

$$\lambda = \frac{3 \cdot 10^{10} \cdot 10^8}{3,3 \cdot 10^{15}} \cdot \frac{16}{3} = 4861 \text{ \AA}$$

Демак, спектрнинг кўзга кўринадиган қисмидаги чизик ҳосил бўлади.

19- §. Электронларнинг атомдаги ҳолатлари. 1927 йилда электроннинг икки хил табиатли эканлиги, яъни унинг заррача ва тўлқин хоссаларга эга эканлиги тажрибада тасдиқланганидан кейин атомлар тузилиши ҳақида *тўлқин механикасига* асосланган янги назария яратилди. Атом тузилишининг янги назариясига кўра электрон заррача ва тўлқин табиатга эга. Электроннинг икки хил табиатли эканлиги унинг қуйидаги хоссаларида намоён бўлади: биринчидан, электрон маълум катталиқдаги тинч массага эга; иккинчидан, электрон тўлқинсимон ҳаракатга эга, уни амплитуда, тўлқин узунлиқ, тебраниш частотаси каби физикавий константалар билан тавсифлаш мумкин. Шу сабабли электрон ҳаракатини аниқ траектория билан характерлаш мумкин эмас. Электрон атом ҳажмининг ҳар қайси жойида бўлиши мумкин; лекин электроннинг ядро атрофидаги фазонинг ҳамма жойида бўлиш эҳтимоллиги бирдек эмас, нормал ҳолатдаги водород атомида ядродан тахминан $0,53 \text{ \AA}$ узоқликда, электронни атомнинг бошқа жойларидагига қараганда тез-тез учратиш мумкин, бинобарин, электроннинг бу жойда бўлиб туриш эҳтимоллиги каттадир. Бу фазо водород атомининг биринчи энергетикавий поёнаси ҳисобланади. У сферик симметрик шаклга эга. Демак, электрон орбита электрон ҳаракатланадиган оддий йўл эмас, балки электроннинг бўлиб туриш эҳтимоллиги энг юқори бўлган фазовий ўрнндир.

Ядро атрофидаги фазода электроннинг бўлиб туриш эҳтимоллигини акс этадиган манзарани қуюқ ва сийрак соҳаларга эга бўлган электрон булут деб идрок қилсак, унинг шакли орбитал номли махсус функциялар билан тавсифлана олади. Эндиликда орбитал термини орбита термини ўрнида ишлатилади ва атомда электроннинг ҳаракати ўзига хос ҳаракат эканлигини билдиради.

20- §. Шредингер тенгламаси. XX асрга қадар олимлар Ньютон механикаси қонунларидан фойдаланиб ҳар қандай табиий ҳодисани изоҳ қилиш мумкинлигига ишониб келдилар. Лекин XX аср бошларида атом тузилиши ҳақида назарий таълимулар ҳосил қилиш учун бу ҳулосалар етарлик бўлмади; шунинг учун тўлқин механикасини яратишга тўғри келди. Тўлқин механикаси асосида икки принципти ётади; биринчиси «электрон заррачагина эмас, у тўлқин ҳамдир»; бу принципти де Бройль формуласи

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

билан ифодаланади, иккинчи принципти—Гейзенбергининг ноаниқлик принципи бўлиб, бу принципти мувофиқ «электроннинг импульси ёки тезлиги қанчалик аниқ ўлчанса, унинг координатлари (фазодаги ўрни) шунчалик ноаниқ ўлчанади»:

$$\Delta P_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{ёки} \quad v_x \cdot \Delta V = \frac{h}{m}$$

бу ерда $\Delta^2 A$ — электрон координатларини ўлчашдаги ноаниқлик (хато); ΔP — электрон импульсини ўлчашдаги ноаниқлик (хато); Δv — электрон тезлигини ўлчашдаги хато.

Шунинг учун энергияси маълум электроннинг координатлари қандай эканлигини аниқ айтиш мумкин эмас, фақат айни жойда электроннинг бўлиб туриш эҳтимолини ҳақида фикр юритиш мумкин.

Шредингер электроннинг атом ичидаги ҳаракатини тик тўлқини деб қабул қилди ва бу тенгламага де Бройль принципини киритиб, квадратга кўтарилган қиймати электроннинг фазода бўлиб туриш эҳтимолигини тавсифлайдиган тўлқин функция учун тенглама ҳосил қилди. Тик тўлқини деб, икки учи боғланган торнинг тебранишидан ҳосил бўлган тўлқинни айтилади. Бундай тўлқинни тавсифлаш учун қуйидаги дифференциал тенгламадан фойдаланилади:

$$\Delta^2 A + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} A = 0 \quad \Delta^2 A + \frac{d^2 A}{dx^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2}$$

Бу ерда A — амплитуда, λ — тўлқин узунлиги.

Амплитуда ўрнига фазовий функция ψ ни қўйсак:

$$\Delta^2 \psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0 \quad \text{бўлади.}$$

Бу ерда $\Delta^2 \psi$ фазовий функция ψ нинг ∂x^2 , ∂y^2 ва ∂z^2 бўйича иккинчи ҳосиласи.

Агар λ ўрнига $\frac{h}{mv}$ олинса:

$$\Delta^2 \psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi = 0$$

ни оламиз. Иккинчи томондан, системанинг тўлиқ энергияси унинг потенциал ва кинетик энергиялари йиғиндисига тенг эканлигини назарда тутсак:

$$E = V + \frac{mv^2}{2} \quad \text{ёки} \quad V^2 = 2 \left(\frac{E - V}{m} \right) \quad \text{ни оламиз.}$$

$$\text{Натижада} \quad \Delta^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad \text{келиб чиқади.}$$

Бу эса Шредингер тенгламасидир. Шредингер тенгламасидаги тўлқин функциянинг квадратга кўтарилган қиймати ψ^2 электрон булут зичлигини, яъни атомнинг бирор жойида электроннинг бўлиб туриш эҳтимолигини характерлайди. Шредингер тенгламасини ечиш натижасида атомда айни энергияли электроннинг неча орбитали борлиги ҳақида тасаввур ҳосил қилинди.

21- §. Электронларнинг квант сонлари. Ҳозирги вақтдаги тасаввурларга кўра электроннинг ҳаракати тўртта *квант сон* билан ифодаланади. Бош квант сон n электрон энергиясининг катталлигини кўрсатади; n нинг сон қиймати 1, 2, 3, 4 ... ∞ га тенг бутун сонлар бўла олади. Бош квант сонлари бир-бириникига тенг бўлган бир неча электрон атомда *электрон қаватни* ёки маълум энергетик погонани ҳосил қилади. Атомнинг энергетик погоналарини K, L, M, N, O, P, Q **қаватлари** билан тавсифланади: K қават ядрога энг яқин жойлашган қават бўлиб, **унинг учун $n=1$ дур**. L қават-иккинчи ($n=2$) N қават учинчи ($n=3$), M —қават тўртинчи ($n=4$) ўзоқликларда туради. Айни қават электронлари бир-биридан ўзларининг энергиялари билан фарқ қилиб, бир ёки бир неча *орбиталларни* ёки *погоначаларни* ҳосил қилиши мумкин; бу орбиталлар ўз шакллари билан бир-биридан фарқ қилади. Квантлар механикасида қаватнинг номери n катталашган сайин ўша қават орбиталларининг хилма-хиллиги ҳам ортади. Биринчи қават битта орбиталга, иккинчи қават тўртта орбиталга, учинчи қават тўққизта орбиталга эга, n -қаватда бўладиган барча орбиталлар сони n^2 га тенгдир.

Электрон орбиталнинг шакли—*орбитал* (ёки ёнаки) *квант сон l* билан тасвирланади. *n*-қаватда орбитал квант сон *l* нинг қийматлари 0 дан *n*—1 га қадар бўлиши мумкин. *l* нинг қийматлари одатда латин алифбесининг кичик ҳарфлари билан кўрсатилади:

<i>l</i> қийматлари	0, 1, 2, 3, 4, 5 ...
ҳарф белгиси	<i>s, p, d, f, g, h</i> ...

Орбитал квант сонлари бир-бирдан фарқ қиладиган электронлар ўзларининг энергиялари билан ҳам ўзаро фарқланади, чунки электроннинг энергияси *n* ва *l* қийматларига bogʻлиқдир. Айин қаватдаги электроннинг орбитал квант сонни қанчалик катта бўлса, унинг энергияси шунчалик катта қийматга эга бўлади.

Электрон орбиталларнинг фазодаги вазиятини характерлаш учун *магнит квант сон (m)* киритилган; унинг қийматлари — *l* дан + *l* гача бўла олади; ноль ҳам бўлиши мумкин. *m* айин энергетик поғонада печа хил орбитал бор эканлигини, орбиталларнинг шаклини кўрсатади; масалан, биринчи қаватда фақат бир хил *s* орбитал бўлади (*m* = 0), иккинчи қаватда битта *s* орбитал (*m* = 0), учта *p* орбитал (*m* = —1; 0; +1) бордир. Учинчи қаватда битта *s* орбитал учта *p* орбитал (*m* = 0; —1; +1) ва бешта *d* орбитал (*m* = —2; —1; 0; +1; +2) бордир. Агар *n* ва *l* ўзгармаса, турли *m* га эга бўлган орбиталлар бир хил энергия қиймати билан характерланади; масалан, учинчи поғонанинг 5 та *d* орбиталлари бир-бирдан энергетик жиҳатдан фарқ қилмайди, фақат фазода жойлашши билан фарқланади. 8-расмда *s, p, d* электронларининг булутлари (орбиталлари) тасвирланган.

Тўртинчи квант сон—спин квант сон m_s ҳарфлари билан белгиланади. Илгари пақтларда уни электроннинг ўз ўқи атрофида айланишини характерловчи квант сон деб айтилар эди, эндиликда, *m_s* ни махсус квант-механик миқдор деб

қаралади. Унинг сон қийматлари $\pm \frac{1}{2}$ ва $= \frac{1}{2}$ бўлиши мумкин.

Барча квант сонларининг қийматлари $\frac{h}{2\pi}$ билан ифодаланади.

Паули принципига мувофиқ, *бир атомда тўрттала квант сонлари бир-бирига тенг бўлган иккита электрон бўли олмайди.*

Иккинчи қават электронларининг энергиялари биринчи қаватдаги электронларининг энергияларига қараганда кўп бўлади. Лекин иккинчи қаватнинг ўзидаги электронларининг энергиялари ўша қаватнинг *p*-электронлари энергиясидан фарқ қилади.

Бош квант сони *n*—1 ва қўшимча квант сони *l*—0 бўлган электрон 1*s* белини билан, *n*—2, лекин *l*—0 бўлган электрон 2*s* белгиси билан ишораланади. Агар электрон учун *n*—2 ва *l*—1 бўлса, уни 2*p* электрон дейилади.

l—1, булганда магнит квант сони *m* нинг қийматлари —1, 0 ва +1 булгани учун электроннинг *p* ҳолатлари сони учга тенг. Уларнинг бири фазода *x*, иккинчи *y* ва учинчиси *z* ўқлар бўйлаб йўналади. Бу уч ҳолат ўзининг энергияси билан бир-бирдан ҳеч фарқ қилмайди, фақат фазода йўналиши билан фарқланади. *l*—2 бўлганда магнит квант сони *m* нинг оладиган қийматлари —2, —1, 0, +1, +2 эканлиги сабабли электроннинг *d* ҳолатлари сони бешга тенгдир. Уларни $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} ва d_{yz} лар билан белгиланади. Улар ҳам ўз энергиялари билан бир-бирдан фарқ қилмайди, фақат фазода жойлашишлари билан фарқланади. Водород атомиининг поғона электронни айни вақтда ядродан узоқ ёки ядрога яқин масофада ҳаракат қилиши мумкин, лекин электрон ҳаракатиининг ядродан узоқлигининг ўртача масофаси Бор назариясида топилган масофага тўғри келади. Шунинг учун водород атомида электрон булутининг шакли сферик—симметрик шаклда бўлади. Фазонинг ҳалик ичидаги буш жойининг марказида ядро туради. Водороддан бошқа элементларнинг атомлари кўп электронли атомлардир. Ҳар қайси поғоначага (орбиталга) энг кўпи билан иккита электрон жойлана олади. Масалан, гелий атомиининг иккала электронни биринчи *s* поғоначага жойланади; уни 1*s*² кўринишида ёзамиз. Бу ёзувда «1» поғона номерини, *s* ҳарфининг устига ёзилган «2» электронлар сонини кўрсатади. Буларининг бири учун $m_s = +\frac{1}{2}$, иккинчиси учун

Учинчи қаватдаги барча орбиталларнинг энергиялари иккинчи қават орбиталлариникидан ортиқдир. Лекин тўртинчи ва ундан кейинги қаватларга ўтганда бу қонддан четга чиқишга тўғри келади: 4s орбиталнинг энергияси 3d орбиталиникидан кичик; 5s, 5p ва 6s электронларнинг энергиялари 4f электронларнинг энергияларидан кам.

22-§. Кўп электронли атомларда электронларнинг жойланиши. Галаёёнланмаган атомда орбиталларнинг электронлар билан тўлиш тартиби қуйидагича: аввал энг кам энергияли орбитал тўлади, шундан сўнг энергияси кўпроқ бўлгани тўлади; сўнг энергияси ундан кўп бўлгани тўлади. Клечковскийнинг I қондаси, а мувофиқ $1 + n$ йиғиндиси кичик бўлган орбитал биринчи навбатда тўлади. Масалан, 3d орбитал учун $n + l$ йиғиндиси $3 + 2 = 5$ га тенг; 4s орбитал учун $n + l = 4 + 0 = 4$ га тенг; демак, биринчи навбатда 3d эмас, балки 4s орбитал электронлар билан тўлади, 5s орбитал учун $n + l = 5 + 0 = 5$; 4f орбитал учун $n + l = 4 + 3 = 7$ га тенг; демак, биринчи навбатда 4f эмас, 5s орбитал электронлар билан тўлиши керак. Агар икки орбитал учун $n + l$ йиғиндиси бир хил қийматга эга бўлса, у ҳолда Клечковский қондасига мувофиқ бош квант сони кичик бўлган орбитал биринчи навбатда электронлар билан тўлади. Масалан, 3d ва 4p орбитал учун $n + l = 3 + 2$ ва $4 + 1$, яъни 5 га тенг; биринчи навбатда 3d орбитал тўлади, чунки унинг учун $n = 3$ дир.

Атомда электронларни погоначаларга жойлаштиришда қуйидаги уч қондани назарда тутиш керак:

1. Ҳар қайси электрон минимал энергияга мувофиқ келадиган ҳолатни олишга интилади.

2. Электронларнинг жойланиши Паули принципига зид келмаслиги лозим.

3. Айни погоначада турган электронлар мумкин қадар кўпроқ орбиталларни банд қилишга интилади (Iунд қондаси). Бу қондаларга мувофиқ галаёёнланмаган атомда электронлар маълум погоначалар тарзида жойланади; аввал атомнинг биринчи s погонаси электронлар билан тўлади; ундан кейин иккинчи погонанинг s погоначаси, унинг кетидан p погоначаси электронлар билан банд бўлиб боради. Сўнгга учинчи погонанинг s ва p погоначалари электронлар билан тўлади ва ҳо-каю. Демак, электронларнинг галаёёнланмаган атомда жойланиши қуйидаги тартибга бўйсунди.

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s$$

Ҳар қайси қаватга жойланиши мумкин бўлган электронлар сони $2n^2$ га тенг:

$$N^1 = 2n^2$$

N^1 —айни қаватга жойлана оладиган электронларнинг максимал сони, яъни қаватнинг максимал сигими, n —ўша қаватнинг номери. K-қаватга энг кўпи билан 2 та электрон; L-қаватга 8 та, M-қаватга 18 та, N-қаватга 32 та электрон жойлана олади.

Электронларнинг энергетикавий поғона ва орбиталлар бўйлаб жойланишини айни элементнинг электрон конфигурацияси деб юритилади. Масалан, патрий элементининг электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ шаклида ёзилади. Барча элементлар учун (водород ва гелийдан ташқари) сиртқи қаватнинг максимал электрон сигими 8 га тенгдир. Сиртқи қаватдан битта олдинги қаватнинг максимал электрон сигими 18 га тенг. Сиртқи қаватида 8 та электроннинг борлиги атомга жуда катта барқарорлик беради. Масалан, сиртқи қаватида 8 та электрони бўлган неон, аргон, криптон ва ксенон (шунингдек, икки электронли гелий) химиявий жиҳатдан жуда барқарор моддалар бўлиб, улар химиявий реакцияларга жуда қийинлик билан киришади. Асосий группача атомларининг сиртқи қаватида

1. Клечковскийнинг қондаси қуйидагича таърифланади: икки ҳолатдан қайси бири учун $l + n$ йиғиндиси кичик бўлса, шу ҳолатда турган электроннинг энергияси минимал қийматга эга бўлади; агар берилган икки ҳолатлар учун $l + n$ йиғиндиси бир хил бўлса, бош квант сони кичик бўлган ҳолат минимал қийматга эга бўлади.

турган электронлар сони аяни группа номерига тенг. Масалан, алюминий атоми-
нинг сиртқи қаватида учта электрон бор. Қўшимча группача элементларнинг
сиртқи қаватида 2 та (икки s) электрон, сиртқидан битта олдинги қаватида 8 дан
то 18 тача электрон бўлади. Мис, хром ва бошқа баъзи элементларнинг сиртқи
қаватида фақат биттадан s электрон бўлади. Масалан, мис атомининг ($Z=29$)
электрон конфигурацияси $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 2p^6, 3d^{10}, 4s^1$ кўринишига эга; уни
қисқача қилиб $K, L, M, 4S^1$ шаклида ёзиш мумкин.

23-§. Атом тузилиши ва элементларнинг даврий системаси.
Энди Д. И. Менделеев системасидаги элементлар атомларида энер-
гия қаватларнинг электронлар билан тўлиб бориш тартибини кўриб
чиқамиз.

Хар қайси қаватда жойлана оладиган электронларнинг максимал
сони $N^1=2 \cdot n^2$ формула билан ифодаланади (бу ерда n —қават номе-
ри). Шунга кўра атомнинг биринчи қаватида бўла оладиган электрон-
ларнинг максимал сони $N^1=2 \cdot 1^1=2$ дан ортиқ бўла олмайди. Шунинг
учун даврий системанинг 1-элементи водородда битта электрон ва
иккинчи элемент—гелийда иккита электрон бўлади. Бинобарин,
водород атомининг электрон конфигурацияси $1s^1$ билан ифодаланади.
Унинг ядро заряди $+1$. Химиявий реакция вақтида водород ато-
ми ўзининг ягона электронини бошқа моддаларга бериб, водород-
нинг мусбат ионини H^+ ҳосил қилади. Атомлардаги биринчи энер-
гетикавий K -қаватнинг электрон сифими иккига тенг бўлганлиги
сизаббли водород атоми ўзига яна бир электронни қўшиб олиб,
 K -қаватдаги электронлар сонини 2 га етказиши мумкин. Бу ҳолда
водород атоми манфий бир зарядли водород аниони H^- га айланади.
Бу ҳол учун водороднинг кальций билан бирикиб, CaH_2 таркибли
гидрид ҳосил қилиши мисол бўла олади.

Иккинчи элемент гелий; унинг тартиб номери $Z=2$; бинобарин,
ядросининг заряди ҳам $+2$ дир. Унинг электрон конфигурацияси
 $1s^2$ билан ифодаланади. Гелий атомининг сиртқи электрон қаватида-
ги электронлар сони $N^1=2n^2$ формуласига мувофиқ $N^1=2 \cdot 1^2=2$ га
тенгдир. Шунинг учун гелийнинг сиртқи электрон қавати *туғал-
ланган қават* бўлиб, бунга асосланиб гелий атомининг барқарор
эканлигини изоҳ қила оламиз. Гелий билан биринчи давр тугайди.

Учинчи элемент литий атомининг электрон конфигурацияси
 $1s^2 2s^1$ ёки $K 2s^1$ бўлиб, унда гелийнинг тугалланган қавати сақла-
ниб қолади; у қаватга литий атомидаги учта электроннинг иккита-
си жойланади; учинчи электрон атомнинг иккинчи L -қаватида бў-
лади. Бу қаватда бўла оладиган электронларнинг максимал сони
 $N=2 \cdot 2^2=8$ га тенг бўлиб, улардан иккитаси s электрон ва олтитаси
 p электронлардир. Шунга кўра литий атоми барқарор ҳолатни олиши
учун у етита электрон қабул қилиб олиши ёки битта электрон
бериши керак. Албатта, етита электрон қабул қилишдан кўра,
битта электрон бериш осон бўлгани учун литий атоми ўзидан бир
электронни йўқота олади. Бу ҳолда унинг ички K -қавати сиртқи
қават бўлиб қолади; натижада литий атоми литий иони Li^+ га
айланади. Иккинчи даврнинг иккинчи элементи бериллий атомининг
электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2$, учинчи элемент бор атоминики

$1s^2 2s^2$, тўртинчи элемент углерод атомининг электрон конфигурацияси эса $1s^2 2s^2 2p^2$ дир. Улардан кейин келадиган азот, кислород ва фтор элементларига ўтганда атомнинг иккинчи қаватидаги электронлар сони ҳар сафар биттадан ортиб боради; ниҳоят иккинчи даврнинг саккизинчи элементи инерт газ неон атомида p электронлар сони 6 га етади, натижада саккизта электрони бўлган иккинчи тугалланган қават ҳосил бўлади. Неон атомининг электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^6$ ёки $K \cdot 2s^2 2p^6$ шаклида ифодаланади.

Демак, биринчи давр элементлари атомларида фақат битта электрон қават бўлади; иккинчи давр элементларида эса электрон қаватлар сони иккига тенг; учинчи давр элементлари атомида учта электрон қават бўлади ва ҳоказо, яъни *давр номери электрон қаватлар сонига тенгдир*.

Шунинг учун ҳар қайси давр ичида элементнинг тартиб номери ортган сайин электронларнинг ядрога тортилиш кучи катталаша боради; натижада айни давр ичида чапдан ўнгга ўтган сайин *элемент атомининг радиуси кичиклашади*. Масалан, иккинчи давр ичида литийдан фторга ўтган сайин элементнинг атом радиуси 1,57 Å дан 0,64 Å га қадар камаяди. Шунинг натижасида элементнинг металллик хоссалари сусайиб, металлмаслик хоссалари кучайиб боради; фторга келиб металлмаслик хосса энг юқори босқичга чиқади. Литий атоми ўзининг бир электронини осонлик билан беради, лекин сиртқи L қаватда электронларнинг сони ортган сайин атомнинг электрон бериши қийинлаша боради. Масалан, электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^2$ дан иборат углерод атомида электрон бериш ва электрон қабул қилиш хоссалари деярлик бир хил. Кислород атомида электрон қабул қилишга мойиллик кучли. Фтор мусбат валентлик намойиш қила олмайди.

Иккинчи давр элементи химиявий реакция вақтида ўзига электронлар қабул қилиб, L -қаватдаги электронлар сонини саккизтага етганида унинг атом конфигурацияси неон атоми конфигурациясига эришади.

Учинчи давр элементи реакция вақтида ўзининг M -қаватидаги барча электронларни берса, унинг атоми ҳам неон конфигурациясини олади. Масалан, тартиб номери $Z=11$ ва конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ бўлган натрий атоми ўзининг бир электронини берганида K -қаватида иккита ва L -қаватида саккизта электрон қолиб, атом неон конфигурациясига ($1s^2 2s^2 2p^6$ га) ўтади. Агар учинчи давр элементнинг сиртқи қаватига электронлар қўшила бораверса, ниҳоят у элемент атоми аргон атомининг конфигурациясини олади. Лекин учинчи давр тугаса-да, учинчи поғона (яъни M -қават) электронлар билан батамом тўлмайди: бешта $3d$ поғонача бўш қолади. Учинчи давр ичида чапдан ўнгга ўтган сари элементларнинг атом радиуслари кичиклашади шунга кўра элементларнинг электрон қабул қилиб олиш қобилияти ортиб, электрон беришга мойиллиги камаю боради.

Энди IV давр элементлари атомларининг электрон конфигурацияларини кўриб чиқамиз. Бу давр $Z=19$ элемент калийдан бошла-

либ $Z=36$ бўлган элемент криптон билан тугайди. Унда 18 та элемент бўлиб, улар икки қаторга жойланган.

Калий атомининг K -қаватида иккита, L ва M -қаватларида саккизтадан, N -қаватида битта электрон бордир: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Калийдан кейинги кальций элемент атомининг N -қаватида иккита электрон бўлади. Кальцийдан кейинги 21-элемент скандий атомида электронларнинг жойланиши кичик давр элементларидаги тартибдан анча фарқ қилади. Бунда қўшимча группача элементи скандийдан бошлаб $3d$ поғонача электронлар билан тўлиб боради:



яъни энг кейинги 21-электрон M -қаватга жойлашади. Скандийдан кейинги элемент титан атомининг $3d$ поғоначасида иккита, ванадийникида учта электрон жойлашади;



Ванадийдан кейинги элемент хром элементида электрон энергиясининг камайиши юз беради: унинг $4s$ поғоначасида биттагина электрон қолиб, $3d$ поғоначасида 5 та электрон бўлади:



Марганецга ўтганда $4s$ поғоначадаги электронлар сони яна иккитасига етади. Марганецдан кейин келадиган темир, кобальт ва никель элементларининг $3d$ поғоначасида электронлар сони ҳар сафар биттадан ортиб боради. Масалан;



Ундан кейин келадиган мис атомида $4s$ поғоначадаги иккита электроннинг биттаси яна $3d$ поғоначага ўтади:



Мисдан кейин келадиган элемент рух атомининг $4s$ поғоначасида иккита электрон бор:



Рухдан кейин келадиган олтита элемент атомида $4p$ поғонача электронлар билан тўлиб боради. $Z=31$ элемент галлий асосий группача элементи бўлиб, унинг $4p$ поғоначасига битта электрон жойлашади:



IV давр криптон билан тугайди:



Демак, IV даврда фақат $4s$ ва $4p$ поғоначаларгина эмас, балки $3d$ -поғонача ҳам электронлар билан тўлади.

Тартиб номерлари $Z=21$ дан то $Z=30$ гача бўлган элементларни *орбитал металллар жумласига киритилади*. Улар типик металллар

булиб, даврий системада қуйидаги уч қаторни эгаллайди: а) биринчи қатор:

Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

б) иккинчи қатор:

Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd.

в) учинчи қатор:

La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg.

$Z=89$ (актиний), $Z=104$ (курчатовий) элементлар ҳам оралиқ металллар жумласига киради. Бу 32 та элементни *d* элементлар деб ҳам юритилади. Лантаноидлар *4f* элементлар, актиноидлар эса *5f* элементлар номини олган.

Лантаноидлар оиласига 14 та элемент киради (церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий ва лютеций). Актиниоидлар оиласи ҳам 14 элементдан иборат (торий, протактиний, уран, непутий, плутоний, америций, кюрий, берклий, калифорний, эйнштейний, фермий, менделеевий, nobелий ва лоуренций). Криптондан кейин V давр бошланади. Бу давр элементларларида ҳам IV давр элементларидагига ўхшаш ҳодиса рўй беради. $5s$ поғоначанинг энергияси $4d$ ва $4f$ поғоначалар энергиясидан кам бўлганлиги сабабли рубидий ва стронций атомларида аввал $5s$ поғонача электронлар билан тўлади; иттрийдан бошлаб электронлар $4d$ поғоначага жойлашади. Ниобий атомида $5s$ поғоначадаги икки электроннинг биттаси $4d$ поғоначага ўтади; палладий атомида бу битта электрон ҳам $4d$ поғоначага ўтади; шунинг учун палладийнинг сиртки поғонасида электрон бўлмайди:

Pd... $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$

Қумушнинг $5s$ поғоначасида битта, кадмийникида иккита электрон бўлади. Индийдан бошлаб то ксенонга қадар $5p$ поғонача электронлар билан тўлади. V давр тугаса ҳам $4f$ поғонача бўшлигича қолади. Бу поғонача фақат VI даврда (лантаноидлар атомларида) тўла бошлайди.

Даврий системанинг VII даври 87-элемент францийдан бошланади. Унинг Q қаватида бир электрон бўлади. Ундан кейинги элемент радийнинг Q қаватидаги электронлар сони иккига тенг. 89-элемент актиний *d*-элементларга киради. 90-элемент торийдан бошлаб то 103-элемент лоуренцийга қадар 14 та элемент актиноидлар номи билан юритилади. Уларда $5f$ поғонача электронлар билан тўлиб боради. Ундан кейин 104-элемент курчатовий келади. Бу элемент қўшимча группача элементларига киради.

Атом тузилиши ҳақидаги тасаввурлар даврий қонуннинг физикавий моҳиятини яққол намоён қилди; нима учун элементларнинг хоссалари даврий равишда ўзгаришини талқин қилишга имкон берди; элементларнинг даврий системада жойланиши билан уларнинг

химиявий хоссалари орасида маълум боғланиш борлиги аниқланди. Элементнинг тартиб номери шунчаки рақам бўлмасдан, балки ўша элемент атом ядросининг мусбат зарядига тенгдир. Шундан кейин даврий қонунга қуйидагича таъриф берилди: *оддий моддаларнинг (элементларнинг) хоссалари, шунингдек, элементлар бирикмаларининг шакл ва хоссалари элементларнинг атом ядролари заряди билан даврий равишда боғлиқдир.* Д. И. Менделеевнинг даврий системасида бир элементдан иккинчи элементга ўтганда атом ядросининг мусбат заряди битта ортади; электронлар сони ҳам битта ортади. Бош группача элементларида ортиб бораётган электронлар сиртқи поғонага жойлашса, ёнаки группача элементларида ортиб бораётган электронлар сиртқидан олдинги поғонага жойлашади. Лантаноидларда $4f$ поғоначалар, актиноидларда $5f$ поғоначалар электронлар билан тўлиб боради.

Бир-бирига ўхшаш элементларнинг сиртқи ва сиртқидан олдинги қаватларида электронларнинг жойланиши ҳам бир-бириникига ўхшаш бўлади. Элементлар хоссаларининг даврий суратда ўзгариш сабаби атомда электронларнинг кетма-кет жойланиши ва ҳар қийси қаватда маълум сондаги электронлар борлигидир.

IV боб

АТОМ ЯДРОСИ

24-§. Атом ядросининг тузилиши. Атомдаги мусбат заряднинг ҳаммаси ва атом массасининг асосий қисми ядрога жойлашган.

Радиоактивлик ва изотопия ҳодисаларининг кашф этилиши атом ядросининг мураккаб тузилганлигини ёритиб беради, чунки радиоактив эмирилиш натижасида энергия ажралиб чиқиб, янги элемент бўлиб келади. Ҳозирги замон тасавурларига кўра атом ядроси протон ва нейтронлардан тузилган. Протон p нинг массаси тахминан бир углерод бирликка, заряди $+1$ га тенгдир.

Нейтрон n электронейтрал заррача бўлиб, унинг массаси тахминан протон массасига тенгдир. Протон ва нейтронларга нуклонлар деган умумий ном берилган. Ядрога нуклонлар махсус ядро кучлари туфайли ўзаро боғланишда туради. Ядрогаги кучлар ниҳоятда кичик масофадагина (10^{-13} см) ўз таъсирини кўрсатади. Ҳар қайси нуклон фақат ўзига яқин қўшни бир неча нуклонларгагина таъсир кўрсатади. Икки протон ўзаро таъсир этганида ҳам, бир протон билан бир нейтрон бир-бирига таъсир этганида ҳам, икки нейтрон ўзаро таъсирлашганида ҳам ядро кучлар юзага чиқади.

Ядрогаги нуклонлар *пи-мезон** номли заррачалар билан алма-

* π -мезон — массаси электрон массасидан 277 марта ортиқ бўлган заррача.

шинин хоссасига эга. Ана шу алмашиниш туфайли протон нейтронга, нейтрон эса протонга айлана олади:



Демак, бир нуклон иккинчи нуклонга таъсир этганда уларнинг бири π -мезон чиқаради; иккинчиси эса уни ютади. Натижада π -мезонлар гўё ядро ичида нуклонларни бир-бирига ёпиштирувчи слим ролини ўйнайди.

Ҳар қайси элемент атомининг ядроси бир неча протон ва бир неча нейтрондан ташкил топган; масалан, фтор атомининг ядроси тўққизта протон ва ўн та нейтрондан тузилган. Ядро массаси атом массасининг қарийб ҳаммасини ташкил этганлиги учун фтор ядросининг массаси ҳам 19 углерод бирликка тенгдир. Атом ядроси массасини углерод бирликда тақрибан ифодалайдиган бутун сон айни ядронинг *масса сони* деб аталади. Масалан, алюминий атомининг массаси 26,98 га тенг; шу элемент ядросининг масса сони 27 деб қабул қилинади; демак, алюминий ядроси таркибида 13 та протон ва 14 та нейтрон бор.

Масса сони A га тенг бўлган изотоп ядросидаги нейтронлар сони (N) қуйидаги формула билан ҳисоблаб топилади:

$$N = A - Z, \text{ чунки } A = N + Z$$

(бу ерда Z — элементнинг даврий системадаги тартиб номери).

25 - §. Изотоплар. Турли элементлар атом ядроларининг масса ва зарядларини пухта ўрганиш натижасида ядро зарядлари тамомила бир хил, лекин массалари бир-биридан фарқ қиладиган атомларнинг мавжуд эканлиги аниқланди. Масалан, уран рудаларида учрайдиган қўрғошиннинг атом оғирлиги 206, торий рудаларидан топилган қўрғошинники 208, актинийдан келиб чиққан қўрғошиннинг атом оғирлиги 207. Бу сонлар одатдаги қўрғошиннинг атом оғирлиги 207,21 га тенг эмас. Лекин бу учала қўрғошиннинг химиявий хоссалари бир хил. Бошқача айтганда қўрғошиннинг учта изотопи бор. *Бир элементнинг ядро зарядлари бир хил бўлиб, атом оғирликлари билан бир-биридан фарқ қиладиган атомлари шу элементнинг изотоплари дейилади.* (Изо—бир, топ—жой сўзларидан келиб чиққан, чунки айни элементнинг барча изотоплари Д. И. Менделеев системасида биргина катакни эгаллайди).

Изотопия ҳодисаси деярли ҳамма элементларда ҳам учрайди. Қўпчилик элементлар ўзларининг бир неча изотоплари аралашмасидан иборат. Масалан, табиий қўрғошин атом оғирликлари 206,207 ва 208 ҳамда ядро зарядлари 82 га тенг бўлган уч изотоп аралашмасидир; 207,21 бу аралашмадаги изотоплар атом оғирликларининг ўртача қийматини ташкил қилади.

Изотоплар сони турли элементларда турлича бўлади. Масалан, қалай элементининг 10 та табиий изотопи маълум, ксенонники 9 та, симобники 7 та, кислородники 3, водородники ҳам 3; фтор фақат ягона табиий изотопдан иборат.

Жуфт тартиб номерли элементлар кўп хил изотопларга эга бўлиб, тоқ тартиб номерлилар кам хил изотоплардан иборат. Кўпчилик изотопларнинг 0,001 гача аниқлик билан топилган атом оғирликлари бутун сонлар билан, Д. И. Менделеев даврий системасидаги аксарий элементларнинг атом оғирликлари эса каср сонлар билан фойдаланади, чунки айни элементнинг даврий системада келтирилган атом оғирлиги уни ташкил қилган изотоплар аралашмасининг натижавий — ўртача атом оғирлигига тенг бўлиб, бу изотопларнинг қандай процентларда аралашганига боғлиқ. Масалан, хлорнинг даврий системадаги атом оғирлиги 35,46; у икки изотопдан иборат: уларнинг бири ^{37}Cl (76%) ва иккинчиси ^{35}Cl (24%) дир. Айни элементнинг барча изотоплари ядроларидаги протонлар сони бирдек, лекин нейтронлар сони бошқа-бошқа бўлади. Енгил элементларнинг изотопларида нейтронлар сони протонлар сонига тенг ёки ундан сал ортиқроқ бўлади. Элементларнинг тартиб номерининг ортиши билан уларнинг барқарор изотоплари ядроларида нейтронларнинг сони ортиб боради. Масалан, ^{37}Cl нинг ядросида 17 та протон ва 20 та нейтрон, ^{35}Cl никида 17 та протон ва 18 та нейтрон бор. Элементлар даврий системасини тузишда Д. И. Менделеев никелни (атом оғирлиги 58,71) кобальтдан (атом оғирлиги 58,93) кейин, йодни (атом оғирлиги 126,90) теллурдан (атом оғирлиги 127,60) кейинга тўғри жойлаштирилганлиги ҳам, кейинчалик калийни аргондан кейинги катакка тўғри қўйилганлиги ҳам изотопларнинг протон ва нейтронлардан тузилганлиги асосида талқин қилина олади, чунки тартиб номери кичик бўлган элементнинг асосий қисмини оғир изотоплар ташкил қилса, унинг ўртача атом оғирлиги даврий системада ўша элементдан кейинги катакка жойлашган элементнинг ўртача атом оғирлигидан катта бўлиши мумкин. Масалан, аргон учта изотопдан, яъни ^{36}Ar , ^{38}Ar , ^{40}Ar лардан, калий эса ^{39}K , ^{40}K ва ^{41}K изотоплар аралашмасидан иборат. Калийнинг 93 проценти унинг энг енгил изотопи ^{39}K дан, аргоннинг 99 проценти унинг энг оғир изотопи ^{40}Ar дан ташкил топган. Шунинг учун тартиб номери 19 бўлган калийнинг ўртача атом оғирлиги тартиб номери 18 бўлган аргоннинг ўртача атом оғирлигидан кичикдир.

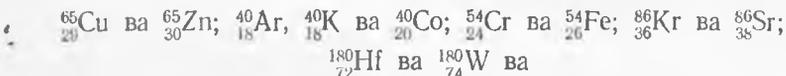
Айни элементнинг барча изотоплари ўзларининг химиявий хоссалари жиҳатидан бир-бирига жуда яқин бўлгани учун ўша элемент изотопларини бир-биридан ажратиш жуда оғирдир; уни амалга ошириш учун фракцион ҳайдаш, қайта-қайта диффузиялаш ва бошқа физикавий ҳамда химиявий методлардан фойдаланилади. Изотоплар кашф этилганидан кейин «химиявий элемент» тушунчасига қунидагича таъриф бериладиган бўлди: *ядроларининг зарядлари бир хил бўлган атомлар тури химиявий элементдир*. Демак, химиявий элемент тушунчасини таърифлашда ядро заряди асос қилиб олинади. Ҳозирда 105 та элементнинг 250 та изотопи маълум (радиоактив изотоплар булар жумласига кирмайди).

Кўичилик элементлар изотопларининг массалари бир-бирига яқин бўлиб, улар орасидаги айирма бир неча процентнигина ташкил қилади. Лекин водород бундан мустасно. Водороднинг иккинчи изотопи—дейтерийнинг массаси, унинг биринчи изотопи—протий масса-сидан қарийб икки марта катта. Одатдаги водородда дейтерийнинг миқдори 0,02% ни ташкил қилади; унинг учинчи изотопи—третий радиоактив модда бўлиб, табиий водородда ниҳоятда оз учрайди.

Элементнинг асосий изотопидан ташқари, бошқа изотоплари, кўпинча, оз миқдорда бўлади.

Бир элемент изотопининг атом оғирлиги бошқа бир элементнинг бирор изотопи атом оғирлигига тенг бўлиши мумкин. Масалан, кальцийнинг бир изотопининг атом оғирлиги 46, титаннинг бир изотопининг атом оғирлиги ҳам 46; лекин бу икки элемент тамомла бошқа-бошқа химиявий хоссаларга эга.

Атом оғирликлари бир-бирига тенг, лекин ядро зарядлари бошқа-бошқа бўлган элементлар изобарлар дейилади. (isos—бир хил ва gos — оғирлик сўзларидан олинган). Мисол тариқасида бир неча изобарларни кўрсатиб ўтаемиз:



ҳоказо.

26- §. Элементларнинг бир-бирига айланиши ва радиохимия асослари. Бирор элементдан бошқа бир элемент ҳосил қилиш учун унинг ядро зарядини (яъни ядродаги протонлар сонини) ўзгартириш зарур. Ядронинг заряди ўзгарганидан кейин атомдаги электронлар сони ҳам ўзгаради.

Ядрони ташкил этган заррачаларнинг бир-бири билан боғланиш энергияси ниҳоятда катта бўлганлиги учун ядро таркибини ўзгартириш ниҳоятда қийин. Лекин бу ишни ҳал қилишда инсонга табиий радиоактивлик ёрдам кўрсатди, чунки у химиявий элементларнинг бир-бирига айланиш ҳодисаси учун яққол мисол бўлди.

Табиатда учрайдиган барча радиоактив емирилишларни уч қаторга бўлиш мумкин:

1. Торий қатори. Бу қатор торий (${}_{90}^{232}\text{Th}$) дан бошланиб, қўرғошин изотопи ${}_{82}^{208}\text{Pb}$ билан тугайди;
2. Уран қатори. Бу қатор уран (${}_{92}^{238}\text{U}$) дан бошланиб, қўрғошин изотопи ${}_{82}^{206}\text{Pb}$ билан тугайди;
3. Актиний қатори. Бу қатор актиноуран (${}_{92}^{235}\text{AcU}$) дан бошланиб, қўрғошин изотопи ${}_{82}^{207}\text{Pb}$ билан тугайди.

Трансуран элементларни текшириш шуни кўрсатдики, бу учта табиий радиоактив қаторларни бошловчи учала элементнинг (яъни ${}^{232}\text{Th}$, ${}^{238}\text{U}$ ва AcU^{235} лар) ўзи ҳам транс-уран элементларнинг емирилиш маҳсулотидир.

Торий, уран ва актинийлар қўрғошин изотопларига айланишида альфа ва бета нурлар чиқиши билан содир бўладиган бир қанча ўзгаришлар рўй беради.

Бу ўзгаришлар вақтида альфа нур чиқганида элементнинг масса сони тўртта камаяди. Торий қаторида учрайдиган элементлар изотопларининг масса сонлари $A = 4q$ билан ифодаланган (бу ерда q — айни изотоп масса сонини 4 га бўлгандан келиб чиқадиган бутун сон, унинг катталиги 51 дан 59 гача бўлади); уран қаторида учрайдиган элементлар изотопларининг масса сонлари $A = 4q + 2$ билан, актиний қаторида учрайдиган изотопларининг масса сонлари $A = 4q + 3$ билан ифодаланди.

Лекин табиғатда учрайдиган радиоактив элементлар ичида масса сонлари $A = 4q + 1$ билан ифодаланадиган биронта ҳам изотоп топилмади.

Шунингдек, юқориде айтиб ўтилган учта табиғий радиоактив қаторда $Z = 85$ ва $Z = 87$ элементларнинг изотопларини учратиш ҳам узоқ вақт мумкин бўлмади. $Z = 43$ ва $Z = 61$ элементлар ҳам учрамади. Бу элементлар бир неча марта «очиқлиб», бир неча марта «ёпилди».

Кейинги 26 йил ичида қўлга киритилган экспериментал методларнинг ривожланиши натижасида бу тўғрда элементнинг ҳосил қилиниб қолмай, бошқа элементлар ҳам сингез қилина олди.

Радиоактив препаратлардан фойдаланиш, зарядланган заррачалар ҳаракатини тизилтирилган ва ядро реакторлар яратилиши натижасида 1200 дан ортиқ янги радиоактив изотоплар ҳосил қилинди. Радиоактив емирилишнинг янги сунъий турлари кашф этилди.

Франсиянинг атоқли олимлари Ирен ва Фредерик Жолио Кюрилар 1934 йилда жуда ажойиб кашфиёт яратдилар. Уларни Нобель мукофотидан баҳраманд қилган бу кашфиёт позитронлар ажралиб чиқадиган сунъий радиоактивлик ҳолисаси эди. Унинг моҳияти қуйидагидан иборат: алюминий, магний ёки борга α нурлар ёғдирилганида позитронлар ажралиб чиқishi α -нурлар манбаи олиб келинганда ҳам дарров тўхтаб қолмайди, балки уларнинг ажралиб чиқishi нитенсивлиги табиғий радиоактив элементларнинг емирилиши қонунига мувофиқ равишда камийиб боради. Уни қуйидагича изоҳланди: аввал алюминийга α -нурлар таъсир этиб, радиоактив фосфорни ҳосил қилади:



бу нейтронлар ажралиб чиқади (радиоактив элементлар* билан кўрсатилган), сўнгра, ҳосил бўлган беқарор радиоактив фосфор позитрон чиқариш билан емирилиб силцийнинг барқарор изотопига айланади: ${}_{15}^{30}\text{P}^* \rightarrow {}_{14}^{30}\text{Si} + e^+$. (e^+ — позитрон).

Эндликда бундай реакцияларнинг сони мингдан ортади. Уларнинг ёрдами билан элементларнинг сунъий радиоактив изотоплари ҳосил қилинадиган бўлди. Улар халқ хўжалигида, илм-фанда кенг қўлланилади.

Сунъий радиоактив емирилишда позитронлар ажралиб чиқishi аниқланди. Ядрога позитрон йўқ; лекин позитрон чиқishiда ядронинг бир протони нейтронга айланади; демак, бу вақтда изотопнинг масса сони ўзгармайди, лекин мусбат заряд битта камаяди. Демак, бундай радиоактив емирилишда ҳосил бўлган элемент Д. И. Менделеев системасида дастлабки элементдан бир хона чапга жойланади. Атомнинг ички К-қаватларидаги бирор электронни ядро қамраб олганида ҳам худди ана шундай натижа келиб чиқади.

1940 йилда СССР да Г. Н. Флёрва К. А. Петржак оғир элементлар ядроларининг ўз-ўзица (спонтан) бўлиши ҳодисасини кашф этдилар.

Ундан ташқари СССР да И. В. Курчатов, Л. В. Мисовский ва бошқа олимлар сунъий радиоактив элементларда ядро изомерияси деган ҳодисани топдилар. Бу ҳодисанинг моҳияти шундаки, ядро зарядлари ва масса сонлари бир хил бўлган иккита изотоп бошқа-бошқа тарзда емирилади.

Элементларни бир-биринга айлантиришда, яъни ядро реакцияларини амалга оширишда, ядроларни нейтрон, протон, дейтрон, α -заррача оқимлари билан бомбардимон қилиш учун тезлаткич установкалар ҳамда реакторлар қўлланилади. Лекин бу усулларда амалга оширилган ядро реакциялар жуда кичик унум берди. Шу сабабли радиоактив моддалар ҳосил қилишдан аввал материални химиявий йўللар билан ишлаш зарурлиги туғилди. Бундай ишлар билан радиохимия шуғулланади.

Радиохимияга дастлаб М. Кюри асос солган. У уранил сульфатининг сувдан эритмасыга барий хлорид эритмасыни қўшди:



Ҳосил бўлган чўкма радиоактивлик кўрсатишини пайқади. Спектрларини текшириш оқибати чўкмада янги элемент — радийнинг борлиги маълум бўлди. Бу тажрибада радий RaSO_4 ҳолида BaSO_4 билан бирга чўқади. Барийнинг ўзи радиоактив элемент бўлмаса ҳам, радийни чўктиришга ёрдам берди. У гўё «йўлдош» бўлди.

Шундан кейин радиохимияда «йўлдош» моддалардан кенг тарзда фойдаланиладигани бўлди. Кейинчалик «йўлдош» сифатида айни элементнинг радиоактив бўлмаган изотоплари ва буларнинг бирикмалари қўллана бошланди.

27- §. Ядро реакциялар. Табiiий радиоактив элементларнинг ўз-ўзича емирилиши бизга маълум бўлган биринчи ядро реакциялардир.

Ишон ихтиёри билан ўтказилган биринчи ядро реакцияси Резерфорд тажрибаси бўлди. У 1919 йилда RaC' дан чиқадиган α -нурлар билан азот атомларини бомбардимон қилди:



Бу процесда α -заррача азот ядросидан фақат протонни чиқариб юбориш билан чегараланмайди, балки ўзи протонни чиқиб кетган ядро таркибига жойлашади.

Бериллий атомларига α -заррачалар ёғдирилганида углерод атомлари ва нейтронлар пайдо бўлади:



Ядро реакцияларни амалга ошириш учун α -заррачалардан ташқари протонлар, нейтронлар, дейтерий ядролари (дейтронлар) ва кўп зарядли ионлар оқимидан ҳам фойдаланиш мумкин. Уларнинг ёрдами билан амалга оширилган ядро реакциялар натижасида табиатда учрамайдиган янги элементлар ҳосил қилиш мумкин бўлди.

Алюминийни тез ҳаракат қилувчи протонлар билан бомбардимон қилинса, магний ва гелий ҳосил бўлади:



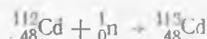
Бор атомлари дейтронлар билан бомбардимон қилинганда углерод ва нейтронлар вужудга келади:



Ядро реакцияларни амалга оширишда нейтронлар билан бомбардимон қилиш алоҳида аҳамиятга эга. Чунки нейтрон электр-нейтрал заррача бўлгани учун атомларнинг ядроларига жуда яқин етиб бориши қулайдир. Тез ҳаракат қилувчи нейтронлар билан бомбардимон қилиш орқали юзага чиқадиган ядро реакциялари натижасида кўпинча α -зарралар ҳосил бўлади. Масалан:



Суст ҳаракат қилувчи (иссиқ) нейтронлар қўлланилганда, бомбардимон қилнувчи элемент ядроси нейтронни қамраб олади-да, натижада шу элементнинг оғирроқ изотопи ҳосил бўлади. Масалан:



Баъзи радиоактив процессларда ажралиб чиқадиган ёки сунъий йўллар билан ҳосил бўладиган γ -нурлар таъсирга ҳам ядро реакцияларни амалга ошириш мумкин бўлади, масалан:

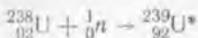


Демак, ядро реакцияларни амалга ошириш учун турли-туман заррачаларни ишлатиш мумкин; фақат уларга етарли тезлик бериш керак.

Хар қандай ядро реакция ўзининг унуми (ёки «кўндаланг кесмаси») билан характерланади.

Маълум нишонда юзага чиққан ядро ўзгаришлар сонининг ўшш нишонга отилган заррачалар сонига нисбати ядро реакциясининг унуми деб аталади.

Ойир металлларнинг атомларини катта энергияли тез ҳаракат қилувчи заррачалар оқими билан бомбардимон қилиш натижасида бир қатор янги элементлар кашф этилди. Масалан, уранин тез ҳаракат қилувчи нейтронлар билан бомбардимон қилиш натижасида тартиб номери 93 га тенг бўлган нептуний элементи ҳосил қилинди. Бу ерда кетма-кет борадиган иккита ядро реакция содир бўлади: иввал ураниннинг беқарор радиоактив изотопи $U = 239$ ҳосил бўлади:

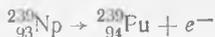


Сунгра у β -нурлар чиқариб, нептунийга айланади:



(e^- — β -нур).

Нептуний ҳам β -емирилиш натижасида 94-элемент плутонийга айланади:



Плутоний анча барқарор элемент, лекин суи нейтронлар таъсиридан парчаланadi. Сунғий йўл билан 11 та *транс-уран* элемент, курчатувий $Z = 104$ ва табигатда учрамайдиган яна тўртта элемент ($Z = 43$ -технеций, $Z = 61$ -прометий, $Z = 85$ -астат, $Z = 87$ -франций) кашф этилди.

Атом ядросининг энергияси, Аниқ текширишлар кўрсатдики, элементлар изотопларининг масса сонлари, оз бўлса-да, бутун сондан фарқ қилади. Масалан, хлор 35 нинг масса сони аниқ 35 эмас, балки 34,9787 дир, қалайиники аниқ 120 эмас, балки 119,912 дир. Бундан ташқари ҳар қандай элемент атом ядросининг масса сони шу ядронинг ташкил этган нейтрон ва протонлар массаларининг йиғиндисидан кичикроқ бўлади. Уртадаги айирма масса сони дефекти деб аталади. Масалан, гелий атоми ядроси иккита протон ва иккита нейтрондан иборат: бинобарин, унинг масса сони иккита протон ва иккита нейтронларнинг массаларининг йиғиндисига, яъни $2 \cdot 1,00757 + 2 \cdot 1,00893 = 4,03300$ углерод бирликка тенг бўлиши керак эди. Лекин гелий атоми ядросининг ҳақиқий масса сони 4,00260 углерод бирликка тенг; демак, масса дефекти $4,03300 - 4,00260 = 0,03040$ углерод бирликка тенгдир. Протон ва нейтронлардан атом ядролар ҳосил бўлганида масса камайишини Эйнштейннинг инсбнйлик назарияси асосида изохлаш мумкин бўлди. Бу назарияга мувофиқ масса ўзгариши билан энергия миқдори орасидаги боғланиш Эйнштейн тенгламаси орқали қуйидагича ифодаланади:

$$E = \Delta m \cdot c^2$$

Бу ерда E —эрглар ҳисобидаги энергия, Δm —масса дефекти (граммлар ҳисобида), c —сўзлик тезлиги ($3 \cdot 10^{10}$ см/сек). Бу тенгламадан масса энергияга ва энергия массага айланади, деган хулоса чиқариш ярамайди; масса ҳам, энергия ҳам материянинг хоссалари бўлиб, бири иккинчисига айлана олмайди, балки айни системада массанинг ўзгариши ўз навбатида энергия ўзгаришини юзга чиқаради ва аксинча, энергия ўзгариши масса ўзгаришига олиб келади. Энди 1 грамм-атом гелий протон ва нейтронлардан ҳосил бўлганида қанча энергия ажралиб чиқишини ҳисоблаб чиқарайлик. Бу процесс учун масса дефекти $\Delta m = 0,0304$ г.

$E = \Delta m \cdot c^2$ тенгламага мувофиқ:

$E = 0,03040 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 2,7 \cdot 10^{19}$ эрг ёки $4,19 \cdot 10^{10}$ эрг-ккал га мувофиқ келишини назарда тутасак: $E = \frac{2,7 \cdot 10^{19}}{4,19 \cdot 10^{10}} = 6,46 \cdot 10^8$ ккал бўлади.

Демак, протон ва нейтронлардан 4 г гелий ҳосил бўлишида 646 миллион эрг энергия ажралиб чиқиши керак. Бу энергия миқдори 85 тонна тошкўмир ёнғинида ажралиб чиқадиган инсбнйлик миқдорига барабар келади. Бинобарин, атом ядросининг энергияси ниҳоятда катта қийматга эга.

Одатдаги химиявий реакциялар энергияси ядро реакциялари энергиясидан бир неча миллион марта кам,

ТЕРМОХИМИЯНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ

28 - §. Химиявий процессларнинг иссиқлик эффектлари. Химиянинг химиявий реакциялар вақтида содир бўладиган энергетикавий ҳодисаларни текширувчи қисми — термохимия деб аталади.

Термохимияда системага берилган иссиқликни манфий ишора билан, ажралиб чиққан иссиқликни мусбат ишора билан олинар эди; лекин термодинамикада бунинг акси қабул қилинган: агар системага иссиқлик берилса (яъни система иссиқлик ютса), уни мусбат ишора билан, системадан иссиқлик ажралиб чиқса, уни манфий ишора билан кўрсатилади. Эндиликда назарий химияда термохимиявий ишоралар ўрнига термодинамик ишоралар қабул қилинадиган бўлди. Реакциянинг иссиқлик эффекти эндиликда системанинг энтальпия ўзгариши ΔH билан ишораланади. Экзотермик процесслар учун:

$$\Delta H = - Q$$

Эндотермик процесслар учун:

$$\Delta H = + Q$$

Бу ерда Q — реакциянинг ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти, ΔH — энтальпия номли термодинамик функциянинг реакция вақтида ўзгариши.

Иссиқлик чиқиши билан борадиган реакция экзотермик реакция деб, иссиқлик ютилиш билан борадиган реакция эндотермик реакция деб аталади.

Реакция вақтида иссиқлик чиқишидан (ёки ютилишидан) ташқари система кенгайиш учун иш бажариши ҳам мумкин; масалан, хлорид кислотага рух таъсир эттириб, водород олишда биз бунни яққол кўраимиз.

Баъзан реакцияда иссиқликдан ташқари электр энергияси ҳам ҳосил бўлади. Агар биз фақат реакция иссиқлигини билмоқчи бўлсак, реакция вақтида энергиянинг умумий ўзгаришидан бажарилган иш миқдорини (ёки ҳосил бўлган электр энергияни) чиқариб ташлашимиз керак.

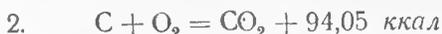
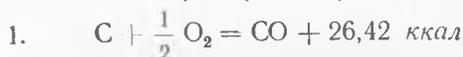
Реакция вақтида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган умумий энергия миқдоридан кенгайиш учун бажарилган иш миқдорини айириб ташлагандан кейин қоладиган максимал иссиқлик реакциянинг иссиқлик эффекти деб аталади.

Реакция натижасида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик килокалория, киложоуль, калория, жоуллер билан ифодаланади:

1 киложоуль = 1000 жоуль; 1 ккал = 4,184 киложоуль; 1 кал = 4,184 жоуль. Халқаро ўлчов системаси (СИ) да энергиянинг асосий бирлиги қилиб жоуль қабул қилинган.

Реакциянинг иссиқлик эффекти одатда дастлабки моддаларнинг ёки маҳсулотларнинг 1 грамм-молекуласи, ёки 1 грамм-эквиваленти, ёки 1 грамм-атоми учун ҳисобланади.

29 - §. Гесс қонуни. 1840 йилда Г. И. Гесс тажриба асосида термохимиянинг асосий қонунини таърифлади: *реакциянинг иссиқлик эффекти процесснинг қандай усулда олиб борилишига боғлиқ эмас, балки фақат реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг дастлабки ва охириги ҳолатларига боғлиқ.*

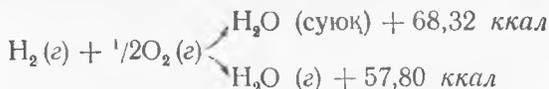


Бу тенгламалардан кўришиб турадики, 12 г кўмир билан 16 г кислород бирикишидан ҳосил бўлган 28 г CO 16 г кислородда ёндирилганда ҳам ёки 12 г кўмир 32 г кислород билан тўғридан-тўғри бириктирилганда ҳам, барибир, иккала усулда ҳам карбонат ангидриднинг ҳосил бўлиш иссиқлиги бир хил қийматга тенг.

Иссиқлик ютилиши ёки иссиқлик чиқиши билан борадиган реакциялар *термохимиявий реакциялар* дейилади.

Реакция вақтида ютиладиган ёки ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори калориметр ёрдами билан ўлчанади. Оддий моддалардан бир грамм-молекула бирикма ҳосил бўлганда ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори шу бирикманинг *ҳосил бўлиш иссиқлиги* дейилади (3- жадвал). Масалан, сувнинг (25°C даги) ҳосил бўлиш иссиқлиги 68,32 ккал га тенг. Демак, 2 г водород ва 16 г кислород ўзаро бирикиб, 18 г сув ҳосил қилганда 68,32 ккал иссиқлик чиқади.

Ҳар бир химиявий реакциянинг иссиқлик эффекти маълум катталиқга эга. Лекин бу катталиқ реакция учун олинган ва реакция натижасида ҳосил бўлган моддаларнинг агрегат ҳолатларига боғлиқ бўлади. Масалан, газсимон (g) кислород ва газсимон (g) водороддан ҳосил бўлган сувнинг агрегат ҳолатига қараб, реакциянинг иссиқлик эффекти турлича бўлади; буни қуйидаги схемадан кўриш мумкин:



Бу ерда кузатилган айирма (10,52 ккал) 1 г-моль газсимон сувнинг 1 моль суюқ сувга айланиш вақтида чиқадиган иссиқлик миқдорига тенг. 3- жадвалда баъзи моддаларнинг 25° да ва 1 атм. босимдаги ҳосил бўлиш иссиқликлари келтирилган.

Қуйида баъзи реакцияларнинг термохимиявий тенгламалари келтирилган:



Термохимиявий тенгламалар химиявий процессларнинг моҳиятини олддаги химиявий тенгламаларга қараганда тўлиқроқ акс эттиради.

Химиявий процессларнинг иссиқлик эффектларини аниқлашга қаратилган тадқиқотлар XVIII аср ўрталаридаёқ бошланган бўлиб, бу соҳани ривожлантиришда Блек, Н. Н. Бекетов, Г. И. Гесс, Бертоло, В. Ф. Лугинин, И. В. Каблуков ва бошқа олимларимиз ҳам катта ҳисса қўшдилар. Г. И. Гесс термохимиянинг асосий қонунини кашф этди.

Лавуазье-Лаплас қонуни. Бу қонунга мувофиқ, маълум бир мураккаб модданинг оддий моддаларга ажралиш иссиқлиги қиймат жиҳатидан ўша модданинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлигига тенг бўлиб, ишора жиҳатидан қарама-қаршидир. Бу қонунни Гесс қонунининг хулосаларидан бири деб қараш мумкин.

Масалан, 2 г газсимон водород 160 г суюқ бром билан бирикиб, 2 моль НВг ҳосил қилганда 17,20 ккал иссиқлик чиқади; 2 моль НВг ни газсимон водород ва суюқ бромга ажратиш учун 17,20 ккал иссиқлик сарф қилиш лозим. Гесс ва Лавуазье-Лаплас қонунлари энергиянинг сақланиш қонунининг хусусий кўринишидир.

Моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги паст температураларда химиявий бирикманинг барқарорлигини характерловчи катталиқ бўла олади. Кўпроқ иссиқлик чиқариш билан ҳосил бўлган моддалар барқарорроқ бўлади. Масалан, Al_2O_3 нинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлиги 400,03 ккал га тенг бўлгани учун бу модда хийла барқарор моддадир.

Гесс қонуни химиявий реакцияни тажрибада қилиб кўрмасдан ҳам бу реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаб чиқаришга имкон беради.

Химиявий реакциянинг иссиқлик эффектини топиш учун реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари йигиндисидан реакция учун олинган моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йигиндисини айириб ташлаш керак:

$$Q = \Sigma Q_2 - \Sigma Q_1$$

Бу тенглама асосида этил спиртнинг ёниш иссиқлиги маълум бўлса, унинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлигини ҳисоблаб чиқара оламиз. Чунки CO_2 ва H_2O нинг ҳосил бўлиш иссиқликлари жадвалдан маълумдир.



$$Q = 328 \text{ ккал}$$

$$Q = \Sigma Q_2 - \Sigma Q_1 \text{ дан } \Sigma Q_1 = + \Sigma Q_2 - Q$$

$$\Sigma Q_1 = Q_{C_2H_5OH} + 3Q_{O_2} = X + 0 = X$$

(чунки кислороднинг ҳосил бўлиш иссиқлиги нолга тенг).

$$\Sigma Q_2 = 2Q_{CO_2} + 3Q_{H_2O} = 2 \cdot 91,05 + 3 \cdot 68,32 = 393,06 \text{ ккал}$$

$$\Sigma Q_1 = + \Sigma Q_2 - Q$$

асосида

$$X = 393,06 - 328 = 65,06 \text{ ккал,}$$

Биобарин, этил спиртнинг элементлардан ҳосил бўлиши иссиқлиги:

$$Q_1 = + 65,06 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \text{ ёки } \Delta H = - 65,06 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

3-жадвал.

Баъзи моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари
(25° да ва 1 атм даги, яъни стандарт қийматлар)

Модданинг формуласи	Ҳосил бўлиш иссиқлиги ккал/моль ҳисоб ида	Q кдж/моль ҳисоб ида
H ₂ O (буғ ҳолатида)	57,80	241,84
H ₂ O (суюқ ҳолатда)	68,32	285,84
HCl (z)	22,06	92,30
SO ₂ (z)	70,96	296,90
NH ₃ (z)	11,04	46,19
NO ₂ (z)	-8,09	-33,89
NO (z)	-21,60	-90,37
P ₂ O ₅ (қаттиқ)	370	1548,08
CH ₄ (z)	17,89	74,85
C ₂ H ₆ (z)	20,24	84,68
C ₂ H ₂ (z)	-54,19	-226,73
CO (z)	26,42	111,54
CO ₂ (z)	94,05	396,00
NaCl (κ)	98,21	410,90
CaO (κ)	151,80	635,10
Ca(OH) ₂ (κ)	235,70	986,20
Fe ₂ O ₃ (κ)	196,5	818,88
Al ₂ O ₃	400,03	1675,10
Na ₂ CO ₃	269,90	1129,00
H ₂ SO ₄ (суюқ ҳолатда)	193,92	811,30
HNO ₃ (суюқ ҳолатда)	41,35	173,00
MgSO ₄ (κ)	305,50	1279,00
MgSO ₄ · 6H ₂ O	736,80	3083,00

Ниҳоят шуни ҳам айтиб ўтамизки, Гесс қонуни «реакция иссиқликлари йиғиндисининг доимийлик қонуни» деб ҳам юритилади. Бу ҳолда унга қуйидагича таъриф берилади:

кетма-кет борадиган бир қатор реакциялар иссиқлик эффектларининг йиғиндиси худди шу дастлабки модда ва шу маҳсулотларга эга бўлган бошқа реакциялар қаторининг иссиқлик эффектлари йиғиндисига тенгдир.

ХИМИЯВИЙ БОҒЛАНИШ

30 - §. **Химиявий боғланишнинг умумий характеристикаси.** Химиявий боғланиш деганда биз, атомлараро таъсир этувчи ва уларни биргаликда ушлаб турувчи кучларни тушунмоғимиз керак.

Химиявий боғланишнинг келиб чиқиш сабаби шундаки, атом ёки ионлар бир-бири билан бирикканда уларнинг умумий энергия запаси улар айрим-айрим ҳолда бўлганларидагига қараганда камроқ қийматга эга бўлади ва система барқарорроқ ҳолатни эгаллайди. Агар бирор система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганда унинг энергия запаси камайса, бу ҳодисани «система энергетикавий манфаатга эга бўлди» деган сўз билан тавсифланади. Демак, атомлардан молекулалар ҳосил бўлишнинг сабаби системада энергетикавий манфаатнинг содир бўлишидир. Химиявий боғланиш боғланиш энергияси ва боғланиш узунлиги номли икки катталик билан характерланади.

Химиявий боғланиш қуйидаги учта асосий типдан иборат: *ковалент боғланиш, ион боғланиш ва металл боғланиш.* Химиявий боғланишнинг иккинчи даражадаги кўринишлари қаторига: молекулалараро боғланиш ҳамда водород боғланиш киради.

Химиявий боғланиш валентлик билан характерланади. Валентлик умуман айтганда ўзаро бирикувчи атомлар орасида ҳосил бўлган боғланишлар сонини кўрсатади. Валентлик у ёки бу элемент атомнинг ўз атрофида бошқа неча атомни ушлаб тура олиш қобилиятини характерлайди.

Химиявий элементларнинг атомлари ўзаро уч хил заррачалар ҳосил қила олади. Улардан бири *молекулалар*, иккинчиси *ионлар* ва учинчиси *эркин радикаллар*дир.

Молекула модданинг мустақил мавжуд бўла оладиган энг кичик заррачаси эканлигини юқорида айтиб ўтдик. Молекулалар бир-биридан ўз таркибидаги атомларнинг сони билан, молекула таркибидаги атомларнинг марказлараро масофалари билан, боғланиш энергиялари билан ва бошқалар билан фарқ қилади. Чунончи, бир атомли ва кўп атомли молекулалар бўлади. Инерт газларнинг молекулалари одатдаги шароитда бир атомли бўлгани ҳолда полимер моддаларнинг молекулаларини кўп атомлар ташкил қилади. Молекула ҳосил қилган атомларнинг марказлараро масофаси ангестремлар билан ўлчанади. Масалан: H_2 молекуласи орасидаги масофа $0,74 \text{ \AA}$; HF да $0,92 \text{ \AA}$; HCl да $1,28 \text{ \AA}$; HBr да $2,42 \text{ \AA}$. HJ да $1,62 \text{ \AA}$ дир.

Молекулани ташкил қилган атомларнинг *валентликлари орасидаги бурчак* турлича бўлади. Масалан, сув молекуласида кислороднинг валентликлари орасидаги бурчак 105° га, H_2S да олтингургуртнинг валентликлари орасидаги бурчак $92^\circ 20'$ га тенг; метанда эса

углероднинг тўрттала валентликлари орасидаги бурчак $109^{\circ}28'$ ни ташкил қилади.

Химиявий боғни узиб юбориш учун зарур бўлган энергия миқдори боғланиш энергияси деб аталади. Ҳар бир боғланиш учун тўғри келадиган боғланиш энергиясининг қиймати $50\text{—}250 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ га тенг бўлади. Масалан, CH_3F да C—F боғланиш энергияси $116,3 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ га тенг. Атом ёки молекулаларнинг электрон бериши ёки қабул қилиб олиши натижасида ҳосил бўладиган заррачалар ионлар деб аталади. Ионлар мусбат ва манфий зарядли бўлади. Модда таркибида мусбат ионлар манфий ионлар билан ўзаро боғланган.

Тўйинмаган валентликка эга бўлган заррачалар эркин радикаллар деб аталади. Масалан, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$ лар эркин радикаллардир. Одатдаги шароитда эркин радикаллар узоқ вақт мавжуд бўла олмайди. Лекин химиявий процессларнинг бориши учун радикаллар жуда муҳим роль ўйнайди. Ҳозирги вақтда бир қанча барқарор радикаллар топилган.

31- §. Электроманфийлик. Элементнинг ионланиш потенциали (I) қанчалик кичик бўлса, у элемент шунчалик кучли ифодаланган металллик хоссаларга эга бўлади. Шунинг учун Д. И. Менделеев даврий системасида ҳар қайси даврнинг бошидан охирига ўтган сари элементларнинг ионланиш энергиялари ортиб боради. Масалан, Li нинг ионланиш потенциали $5,39 \text{ эв}$ га тенг; бериллийники $9,32 \text{ эв}$, Fr нинг ионланиш потенциали $17,42 \text{ эв}$.

Даврий системанинг ҳар қайси группасида юқоридан пастга тушган сари ионланиш энергиясининг қиймати камайиб боради; масалан, натрийнинг ионланиш потенциали $5,14 \text{ эв}$, магнийники $7,64 \text{ эв}$.

Элементнинг электронга мойиллиги. Маълумки, Д. И. Менделеев даврий системасида ҳар қайси давр ичида чапдан ўнгга ўтган сайин атомнинг ўзига электрон бириктириб олиш хоссаси орта боради. Атом ўзига электрон бириктириб олганда, у ўша элементнинг манфий ионига айланади. Элемент атоми бир электрон бириктириб олганда ажралиб чиқадиган энергия миқдори айни элементнинг электронга мойиллиги деб аталади. Бу миқдор: $\frac{\text{К.э.ионл}}{\text{э-атом}}$, $\frac{\text{ккал}}{\text{э-атом}}$ ёки электронвольтлар¹ билан ифодаланиб, E ҳарфи билан белгилайлик. Элементнинг электронга мойиллиги қанчалик катта бўлса, унинг металлмаслик хоссалари шунчалик кучли ифодаланган бўлади. Маса-

¹ Элементларнинг электронга мойиллиги ёки ионланиш потенциаллар эв билан берилган бўлса, уни $\frac{\text{ккал}}{\text{э-атом}}$ га айлантириш қийин эмас. $1 \text{ эв} = 4,88 \cdot 10^{-10} \frac{\text{ккал}}{\text{э-атом}}$; $1,602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$; элементнинг 1 э-атомида Авогадро сони қадар атомлар бўлгани учун $6,02 \cdot 10^{23}$ га кўпайтирамиз; $1 \text{ ккал} = 4,184 \cdot 10^{10} \text{ эрг}$ бўлгани учун, уни $4,184 \cdot 10^{10}$ га бўламыз; $\frac{1,602 \cdot 10^{12} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{4,184 \cdot 10^{10}} = 23,05 \frac{\text{ккал}}{\text{э-атом}}$. Демак, эв билан

ифодаланган энергия миқдорини $\frac{\text{ккал}}{\text{э-атом}}$ лар билан ифодалаш учун 23 га кўпайтириш керак.

лаи, иккинчи давр элементларининг электронга мойилликлари қуйидаги қийматларга эга: Li—0,54 эв, Be—0,6 эв, B—0,2 эв, C—1,25 эв, N—0,1 эв, O—1,47 эв, F—3,58 эв, Ne—0,57 эв дир. Бундан қўрамузики, агар Be, N ва Ne ни назарга олмасак, элементларнинг электронга мойиллиги II даврда чапдан ўнгга ўтган сари ортиб боради. Бериллий азот ва неоннинг электронга мойилликлари манфий қийматларга эга. Группа ичида юқоридан пастга ўтган сайин E нинг қиймати ортади. Бинобарин, E нинг давр ва группа ичида ўзгариш тартиби тахминан J нинг ўзгариш тартибига мувофиқ келади.

Элементларнинг металлмаслик хоссаларини яққол намоён қилиш учун электрманфийлик (ЭМ) тушунчаси киритилган. Айни элементнинг электрманфийлиги унинг ионланиш энергияси билан электронга мойиллигининг йиғиндисига (ёки унинг ярмига) тенг:

$$ЭМ = E + J \quad \text{ёки} \quad ЭМ = \frac{E+J}{2}$$

E+J қиймати катта бўлган элемент атоми ўзига электронни кучли суръатда қўшиб олади; у осонлик билан манфий ион ҳолатига ўтади.

Масалан, фторнинг электрманфийлиги $ЭМ = 17,42 + 3,58 = 21 \text{ эв}$ ёки $483 \frac{\text{ккал}}{\text{г-атом}}$, литийнинг электрманфийлиги эса $ЭМ = 5,39 + 0,54 = 5,93 \text{ эв}$ ёки $136,39 \frac{\text{ккал}}{\text{г-атом}}$ га тенг.

Элементларнинг металллик ва металлмаслик хоссаларини таққослаб қўриш учун Р. Мюллер ва Л. Полинг электрманфийликнинг нисбий қийматларидан фойдаланишни таклиф қилдилар. Бунинг учун литийнинг электрманфийлиги шартли равишда 1 деб қабул қилинган. 4-жадвалда баъзи элементларнинг Л. Полинг бўйича нисбий электрманфийликлари (НЭМ) келтирилган.

4-жадвал

Элементларнинг нисбий электрманфийлик (НЭМ) қийматлари (Л. Полинг бўйича)

Элемент	Нисбий электрманфийлиги	Элемент	Нисбий электрманфийлиги
H	2,20	Ge	2,01
F	3,98	Sn	1,96
O	3,44	Sb	2,05
C	2,55	Si	1,90
N	3,04	Sn	1,96
B	2,04	Ag	1,93
Be	1,57	Pb	2,33
S	2,58	Bi	2,02
P	2,19	Li	0,98
Cl	3,16	K	0,82
Br	2,96	Na	0,93
J	2,65	Cs	0,79
Se	2,55	Ba	0,89
As	2,18	Rb	0,82
Cu	1,90		
Fe	1,83		
Ti	1,54		

Химиявий боғланишнинг характери ўзаро бирикувчи элементларнинг нисбий электрманфийликлари айирмасига боғлиқ бўлади. Агар икки элементнинг нисбий электрманфийликлари орасидаги айирма катта бўлса (1,5 дан то 3,3 гача бўлса), бу элементлар орасида *ионли боғланиш* ҳосил бўлади, агар бу айирма жуда кичик бўлса *ковалент боғланиш* ҳосил бўлади; айирма унча катта бўлмаса, *қутб-ли боғланиш* юзага чиқади.

Химиявий боғланишда асосан *валент электронлар* иштирок этади. s ва p -элементларда валент электронлар родини энг сиртқи қаватдаги электронлар, d -элементларда эса сиртқи қаватнинг s -электронлари ва сиртқидан олдинги қаватнинг қисман d электронлари бажаради.

32-§. Ион боғланиш. *Ион боғланиш* электростатик назария асосида тушултирилади. Бу назарияга мувофиқ, атомнинг электрон беринчи ёки электрон бириктириб олиши натижасида ҳосил бўладиган қарама-қарши зарядли ионлар электростатик кучлар воситасида ўзаро торташиб, барқарор системани ҳосил қилади. Масалан, натрий ва хлор элементлари олinsa, натрий атоми ўзининг ягона валент электронини бериб, ион қаватига ухшаш барқарор ҳолатга ўтиб, мусбат ионга айланади; хлор атоми ўзининг сиртқи қаватига етишмаган 1 электронни бириктириб олиб, манфий ионга айланади.

Бундай ионлар, бир-бирини электростатик куч билан тортиб, натрий хлоридни ҳосил қилади.

Ионлар орасидаги электростатик тортишув ҳисобига ҳосил бўлган химиявий бирикмалар *ион ёки гетерополяр бирикмалар* деб аталади. Ион бирикмалар ҳосил бўлишидаги химиявий боғланиш *ион ёки электрвалент боғланиш* деб аталади. Ион боғланиш ҳосил бўлишида иштирок этган элементларнинг мусбат валентлиги шу элемент атоми берган электронлар сони билан ўлланади; элемент қабул қилган электронлар сони эса манфий валентликни кўрсатади. Ион боғланишли молекулалар ниҳоятда кам учрайди. Ион боғланишли кристалларда айрим молекулалар мутлақо учрамайди. Шунингдек, сувчи эритмаларда ҳам ион боғланишли молекулалар бўлмайди; улар поляр эритувчи таъсирида тулиқ равишда ионларга парчаланиб кетади; полярмас эритувчиларда эса ион боғланишли моддалар эримайди. Шунинг учун уларда ҳам ион боғланишли молекулалар бўлмайди. Гетерополяр бирикмаларнинг буғларидагина ион боғланишли молекулалар учрайди. Бундай буғларни ҳосил қилиш учун юқори температура талаб этилади. Ион боғланишли бирикмаларнинг буғларида фақат содда молекулалар эмас, балки бир неча молекуланинг ассоциация маҳсулотлари, оддий ва мураккаб ионлар учрайди. Масалан, калий хлорид буғларида KCl молекулаларидан ташқари K_2Cl_2 , K_3Cl_3 каби заррачалар, K^+ , Cl^- , KCl_2^- , K_2Cl^+ каби ионлар бўлади. Ионлараро ўзаро таъсир Кулон қонуни билан ифодаланади, шу сабабдан ион молекулалар учун боғланиш энергиясини ҳисоблаш қийин эмас.

Агар ионларни деформацияланмаган зарядли шарлар деб қарасак, Кулон қонуни қуйидагича ифодаланади:

$$f_1 = \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$$

Бу ерда f_1 — ионлараро тортишув кучи, e_1 ва e_2 — ион зарядлари, r — ионлараро масофа, O муҳитнинг диэлектрик катталиги, бўшлиқ учун $O=1$.

Бир-биридан чексиз узоқ масофада турган икки ион ўзаро яқинлашиб, улар орасидаги масофа r га тенг бўлиб қолганида тортишув натижасида ажралиб чиқадиган энергия миқдори $Q_1 = \frac{e_1 \cdot e_2}{r}$ формула билан ҳисобланади; ион боғланиш энергиясини ҳисоблаб чиқариб, ҳисоблаш натижасини тажрибада топилган қиймат билан таққослаб кўрилади. Бу иккала қийматлар бир хил бўлиб чиқса, у ҳолда биз юритган мулоҳазанинг тўғри эканлиги тасдиқланади.

Масалан, тажрибанинг кўрсатишича, газ ҳолатидаги КСlнинг боғланиш энергияси $101,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ га тенг. Демак, $\text{K} + \text{Cl} = \text{KCl}$ реакцияси вақтида $101,2 \text{ ккал}$ энергия ажралиб чиқади. Боғланиш энергиясини тақрибий ҳисоблаш йўли билан топилган учун КСlнинг ҳосил бўлиш реакциясини қуйидаги уч босқичда ёзамиз:

- 1) $\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + e - J$
- 2) $\text{Cl} + e \rightarrow \text{Cl}^- + E$
- 3) $\text{K}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{KCl} + U$

Бу ерда e — электрон, J — калийнинг ионланиш потенциали ($4,34 \text{ эВ}$ ёки $4,34 \cdot 23 = 99,82 \text{ ккал/г-атом}$), E — хлор атомининг электронга мойиллиги ($3,75 \text{ эВ}$); U — калий ва хлор ионларининг электростатик ўзаро таъсир энергияси.

КСl молекуласида ионлараро масофа $2,79 \text{ \AA}$ га тенг. Ионлар орасидаги тортишув энергияси Q ни қуйидагича ҳисоблаш мумкин:

$$Q = \frac{e_1 \cdot e_2}{r} = \frac{e^2}{r} = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2,79 \cdot 10^{-8}} = 8,26 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$$

$$\text{ёки } \frac{8,26 \cdot 10^{-12}}{1,6 \cdot 10^{-12}} = 5,15 \text{ эВ ёки } Q = 118,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

Электрон булутларнинг ва ядроларнинг ўзаро электростатик итарилиш энергияси у қадар катта эмас. У электростатик тортишув энергиясининг тахминан 10 процентини ташкил қилади. Демак, юқорида ёзилган реакциядаги учинчи босқичнинг энергияси $5,15 - 0,515 = 4,64 \text{ эВ}$ га тенгдир. Энди учала босқич энергияларини қўшсак:

$-4,64 + 4,34 + 3,75 = 4,05 \text{ эВ}$ ёки $93,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ бўлади. Бу ҳисоблаб топилган қиймат КСl молекуласининг тажрибада топилган боғланиш энергияси $101,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ га яқин келади. Шундай қилиб, КСl да ион боғланиш борлигига ишонч ҳосил қиламиз.

Ионли боғланишга эга бўлмаган молекулалар учун бундай ҳисоблаш натижаси тажрибада топилган боғланиш энергия қийматига

яқин келмайди. Масалан, Cl^- молекуласи учун ҳисоблаш натижаси билан тажриба натижаси орасида уйғушлик намоён бўлмайди.

Ҳатто калий каби ишқорий металл атоми хлор каби галоген атоми билан бирикканда ҳам 100% ион боғланиш ҳосил бўлади деб ўйлаш мумкин эмас, чунки электрон ўз табиати билан ҳам заррача, ҳам тўлқин хоссасига эгадир. Ундан ташқари молекулада бир ион иккинчи ионга таъсир этади. Биз юқорида олиб борган мулоҳазамизда бу ҳолни эътиборга олмадик. Шунинг учун ҳисоблаш натижаси билан тажрибада топилган натижа орасида бир оз ($101,2 - 93,2 = 8 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$) фарқ бор. Ион боғланишли бирикмалар қи-

йини суюқланадиган каттиқ моддалардир. Масалан, NaCl нинг суюқланиш температураси 800° , KCl ники 768° . Ион боғланишли моддаларнинг сувдаги эритмалари ҳатто модданинг ўзи қиздириб суюқлантирилганда ҳам токни яхши ўтказади.

Ион боғланиш ионлараро ўзаро таъсир натижасида ҳосил бўлади. Ҳар қайси ионни зарядланган шар деб қараш мумкин; шунинг учун ионнинг куч майдони фазода ҳамма йўналишлар бўйича текис тарқалади, яъни ион ўзига қарама-қарши зарядли бошқа ионни ҳар қандай йўналишда ҳам бир текисда торта олади. Демак, *ион боғланиш йўналивчанлик хоссани намоён қилмайди*. Бундан ташқари, манфий ион билан мусбат ион ўзаро бириккан бўлса ҳам, манфий ион бошқа мусбат ионларни тортиш хоссасини йўқотмайди; шунингдек заряди $+1$ бўлган мусбат ион ҳам, ўз ёнида битта манфий ион бўлишига қарамай, яна бошқа манфий ионларни ўзига тортаверади. Демак, *ион боғланиш тўйинувчанлик хусусиятига эга эмас*.

Ион боғланиш йўналивчанлик ва тўйинувчанлик хоссаларига эга бўлмаганидан, ҳар қайси ион атрофида максимал миқдорда қарама-қарши зарядли ионлар бўлади. Айни мусбат ион атрофида жойлашни мумкин бўлган манфий ионларнинг максимал сони катион ва анионлар радиусларининг бир-бирига нисбатан катта-кичиклигига боғлиқ. Масалан, Na^+ атрофида энг кўпи билан 6 та хлор иони жойлашади, Cs^+ атрофида энг кўпи билан 8 та Cl^- иони жойлаша олади.

Ион боғланиш йўналивчанлик ва тўйинувчанлик хоссаларини намоён қилмаслиги туфайли, битта мусбат ва битта манфий ионлар иборат ион боғланишли молекулалар одатдаги шароитда яқка-яқка мавжуд бўла олмайдилар; улар ўзаро бирлашиб жуда кўп ионлардан ташкил топган гигант молекудани—кристаллни ҳосил қилади.

33-§. Ковалент боғланиш. Ион боғланиш назарияси асосида фақат ишқорий металл галогенидларининг ва шулар типидagi моддаларнинг тузилишини тушултириш мумкин бўлди. Лекин H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 каби оддий моддаларнинг, кўпчилик аорганик ва органик моддаларнинг тузилишини изоҳ қилиш учун ковалент боғланиш назарияси яратилди (Льюис, 1916 йил).

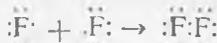
Ковалент боғланиш назарияси асосида ҳам, «сиртқи қавати саккиз (ёки икки) электрондан иборат атом барқарор» деган мулоҳаза этади. Бу боғланишда барқарор конфигурация бир атомдан иккин-

чи атомда электрон кучиши патижасида эмас, балки икки атом орасида бир ёки бир нечта умумий электрон жуфтлар ҳосил бўлишидан келиб чиқади. Электрон жуфтлар ҳосил бўлишида иккала атом ҳам иштирок қилади. Шунинг учун ҳар бир атом умумий жуфт учун ўзидан албатта электрон беради. Ковалент боғланиш ҳосил бўлишини бир неча мисолларда кузатиш мумкин. Ҳар бирида биттадан электрони бўлган икки водород атомлари ўзаро яқинлашганида водород молекуласини (H₂) ҳосил қилади. Бу процесс қуйидагича ифода қилинади:



Ҳар қайси атомнинг умумий жуфт учун берадиган электронлари схемада нуқта билан тасвирланган. Водород молекуласида бир жуфт электрон икки ядро орасида айланиш билан барқарор конфигурацияни ҳосил қилади.

Фтор атомида октет, яъни саккиз электронли қават ҳосил бўлиши учун бир электрон етишмайди. Фторнинг бир атоми унинг иккинчи атоми билан бириккапида ковалент боғланиш ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Кислород атомида октет ҳосил бўлиши учун иккита электрон етишмайди. Кислород молекуласи қуйидаги тенгламага мувофиқ ҳосил бўлади:



Азот атомида октет ҳосил бўлиши учун уч электрон етишмайди. Икки атом азотдан азот молекуласининг ҳосил бўлишини қуйидагича ёзиш мумкин:



Лэнгмюр бирикувчи атомлар орасида ҳосил бўладиган электрон жуфтларнинг сони шу элемент валентлигига тенг деб қабул қилди. Масалан, H: $\begin{matrix} \text{H} \\ \vdots \\ \text{N} \\ \vdots \end{matrix}$:H молекуласида азот уч валентли, водород

бир валентли, $\cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot : \ddot{\text{F}} \cdot$ да хлор ҳам, фтор ҳам бир валентли. H: $\begin{matrix} \text{H} \\ \vdots \\ \text{N} \\ \vdots \end{matrix}$:H

ҳосил бўлишида азотнинг учта электрони иштирок этди. Бир жуфти иштирок этмади. Ана шундай боғланишда иштирок этмай қоладиган жуфт электронлар—*ажралмайдиган жуфт электронлар* деб аталади.

Льюис ва Лэнгмюрнинг ковалент боғланиш ҳақидаги электрон назарияси мураккаб бўлмаган жуда кўп моддалардаги химиявий боғланишни изоҳлаб берди; лекин мураккаб моддалардаги (айниқса комплекс бирикмалардаги) химиявий боғланишнинг табиатини тушунтира олмади. Нима сабабдан электрон октети барқарор? Нима

учун ковалент боғланиш электрон жуфтлар ҳисобига ҳосил бўлади? деган саволларга жавоб бера олмади; бундан ташқари, Льюис—Лэн-юккэр назарияси статик назария эди, яъни электрон ва ядроларнинг ҳаракатдаги ҳолатини ҳисобга олмаган эди.

Фақат квантлар механикаси асосида химиявий боғланишнинг янги назариялари яратилди. Ҳозирги вақтда квантлар механикасида химиявий боғланишни тушунтириш учун икки методдан фойдаланилади. Улардан бири *атом орбиталлар* (ёки *валент боғланишлар методи* (АО) ва иккинчиси—*молекуляр орбиталлар методи* (МО) дир.

34-§. Поляр (қутбли) боғланиш. Ковалент боғланиш бир хил бўлмаган икки атом орасида ҳосил бўлса электрон жуфт бу икки атомга нисбатан симметрик жойлашмайди. Бу молекулаларда қарама-қарши зарядларнинг «огирлик марказлари» бир нуқтада ётмайди. Шунинг учун уларни поляр молекулалар деб аталади; улар иккита қутбли бўлганлиги учун уларга яна дипол деган ном берилган. Поляр молекулани характерлаш учун молекула ичидаги электрон жуфтнинг қайси атом томонига ва қайси даражада силжиганлиги катта аҳамиятга эга. Силжиш катталигини характерлаш учун молекуланинг икки қарама-қарши қутблари орасидаги масофа d ни фойдаланиб, $\mu = ed$ формула билан молекуланинг *дипол момент* ҳисоблаб топилади. Поляр бирикмаларга сув, аммиак, водород фторид, водород хлорид ва бошқа моддалар мисол бўла олади. Сув молекуласида электрон жуфтлар водород атомидан кўра кислотород атомига яқинроқ жойлашган; водород фторид молекуласида фтор атомига яқинроқ жойлашган:

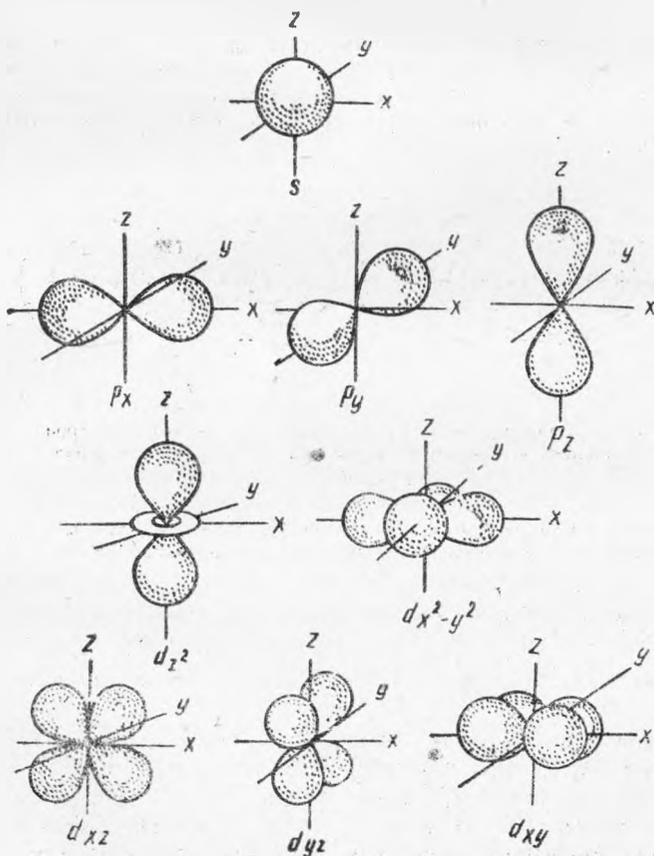


Демак, икки ядро орасида ниссиметрик жойлашган электрон жуфтлар туфайли юзга чиққан ковалент боғланиш поляр боғланиш номи билан аталади. Агар электрон жуфт бир атомдан иккинчи атомга батамом ўтиб кетса, поляр боғланиш ноён боғланишга айланади. Агар электрон жуфт иккала ядро орасидаги масофанинг қоқ ўртасига жойлашса, бул ковалент боғланишга эга бўламиз.

Кўп атомли мураккаб моддаларда молекуланинг бир қисмидаги атомлар ўзаро полярмас ёки поляр боғланиш билан, иккинчи қисмидаги атомлар эса ноён боғланиш билан бириккан бўлиши мумкин.

35-§. Металл боғланиш. Қўнчилик металлларнинг ўзларига ҳес бир неча хусусиятлари мавжуд бўлиб, бу билан улар бошқа оддий ва мураккаб моддалардан фарқ қилади. Металлларнинг суоқланиш ва қайнаш температураларининг юқори бўлиши, металл сиртидан ерувлик ва товунининг қайтиши, улардан иссиқлик ва электрнинг икки ўтиши, зарба таъсирида ясириланиши каби хоссалар металлларнинг энг муҳим физикавий хоссаларидир. Бу хоссалар фақат металлларга мансуб бўлган металл боғланиш мавжудлиги билан тушунирилади.

Металл атомида валент электронлар сони у қадар кўп эмас; лекин металл атомида электронлар билан тўлмаган орбиталлар кўпдир. Валент электронлар металл атомининг ядроси билан бўшгина боғланган. Шунинг учун улар металлнинг кристаллик панжараси ичида эркин ҳаракат қилади. Металл тузилишини қуйидагича тасаввур қилиш керак: металлнинг кристаллик панжара тугунларида (учларида) мусбат зарядли металл ионлари (катионлар) зич жойлашган бўлиб, панжара ичида эркин электронлар ҳаракат қилади. Бу электронларнинг ҳаракати газ қонунларига бўйсунганлиги учун уларни электрон газ деб аталади. Демак, нисбатан анча кам миқдордаги валент электронлар кўп миқдордаги металл ионларини бир-бири билан боғлаб туради. Шу билан бирга бу электронлар эркин ҳаракатлана олади. Бинобарин, металлларда биз химиявий боғланишнинг ҳаракатчан тури (яъни кучли локалланмаган боғланиш) борлигини кўрамиз.



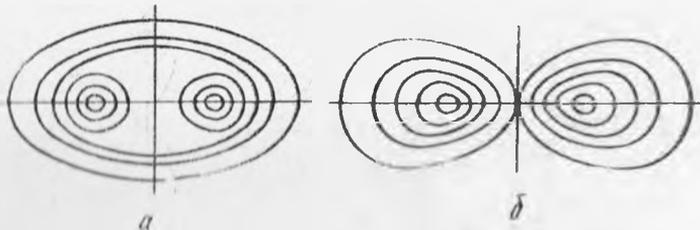
9-расм. s, p, d — орбиталларнинг схематик шакллари.

36-§. Валент боғланишлар методи. Водород молекуласининг ҳосил бўлишини квантлар механикаси асосида изоҳлаш учун В. Гейтлер ва Ф. Лондон 1927 йилда тақлиф қилган ва Л. Полинг ривожлаштирган *валент боғланишлар* назарияси химиявий боғланиш ҳосил бўлиши учун қуйидаги 4 шартни назарда тутади: 1. *Ўзаро бирикувчи атомларда электронларнинг спинлари қарама-қарши йўналишга эга бўлиши керак, чунки антипараллел спинли икки электрон бир-бирига яқинлашганда, уларнинг электрон булутлари бир-бирини қоплайди; натижада шу икки электрон бир-бирини билан жуфтлашади.* 2. Бу электронларнинг булутлари

қарама-қарши спинга эга бўлган икки электрон икки ядро атрофида ҳаракатланганда *ядроларо фазода электрон булутларнинг зичлиги бирмунча орттиб кетади.* Икки ядро орасида катта манфий зарядга эга бўлган соҳа вужудга келади, ва у, мусбат зарядли ядроларни жипслаштиради. Натижада заррачалар орасида химиявий боғланиш юзага чиқади. Аксинча, электронларнинг спинлари ўзаро параллел бўлса, икки атом орасидаги электронлар булутининг зичлиги, ҳатто поғча қадар камаяди ва химиявий боғланиш ҳосил бўлмайди, чунки бу ҳолда атомлар орасида ўзаро ытарилиш (қаршилик) кучлари пайдо бўлади (9-расм).

Масалан, водород молекуласини кўриб чиқайлик. Водород молекуласида икки ядро ва иккита электрон бор. Улар орасида қуйидаги ўзаро таъсир юзага чиқади: ядролар ва электронлар бир-бирини қочади. Лекин электронлар билан ядролар орасида ўзаро тортишув кучлари рўёбга чиқади; ҳар қайси электроннинг икки ядро тортади ва ҳар бир ядрони икки электрон тортади.

Антипараллел спинли икки Н атомлари бир-бирига яқинлашиб атомлараро масофа $r = 0,74\text{Å}$ га етганда системанинг потенциал энергияси минимал қийматга эришиб, 4,48 эв га ёки 104,2 ккал га тенг бўлади. Демак, H_2 да боғланиш узулиги $r = 0,74\text{Å}$ ва боғланиш энергияси 4,48 эв дир. Атомлардан молекула ҳосил бўлишида энергия ўзгарини билан бир вақтда электрон булутларнинг зичлиги ҳам ўзгаради (10-расм).



10-расм. Водород молекуласи ҳосил бўлишида электрон булутларнинг қопланиши: а) параллель спинли, б) антипараллель спинли.

Агар водород молекуласи ҳосил бўлишида бир атомнинг электрон булутининг иккинчи атомнинг булутини қоплаганида эди, H_2 да ядролараро масофа $2 \cdot 0,53 = 1,06\text{Å}$ га тенг бўлур эди, булутлар ўзаро қопланишини сабабли бу масофа қисқарган ва ҳақиқатда $0,74\text{Å}$ га тенг бўлади. 3. Агар бирикувчи атомлардаги электронларнинг булутлари ўзаро бурчакларга эга бўлса, реакция натижасида ҳосил бўлиш молекулада ҳам атомлар йўналишчан валентликлар пайдои қилади. 4. Валент боғланишлар ҳосил бўлишида айни атомнинг турли орбиталлари гирриллиш олади.

37-§. Ковалент боғланиш энергияси. Ўзаро бирикувчи атомларнинг электрон булутлари бир-бирини қанчалик кўп қопласа химиявий боғланиш шунчалик мустаҳкам бўлиб, бундай боғланишнинг парчалаш учун шунчалик кўп энергия талаб қилинади; бошқача қилиб айтганда «боғланиш энергияси» шунчалик катта бўлади.

Молекуладаги айни боғланишни батамом узиб ташлаб, ҳосил бўлган таркибий қисмларни бир-бирига ҳеч таъсир этмайдиган ҳолатга келтириш учун зарур бўлган энергия миқдори боғланиш энергияси дейилади.

Химиявий боғланиш энергиясининг миқдорини эз лар ёки $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ва $\frac{\text{кжоуль}}{\text{моль}}$ лар билан ифодалашади.

Боғланиш энергиясининг сон қийматлари ўзаро бирикувчи атомларнинг электрон булутлари шаклига, молекуладаги ядролараро масофага ва бошқа факторларга боғлиқ. Масалан, H_2 молекуласидаги боғланиш энергияси $104 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ёки $432 \frac{\text{кжоуль}}{\text{моль}}$, O_2 молекуласида 118

$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Метанининг бир грамм молекуласини парчалаш учун 397 ккал керак. Демак, метандаги ҳар қайси C—H боғланишнинг ўртача энергияси: $\frac{397}{4} = 99,25 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ га тенг.

5-жадвалда баъзи боғланишлар учун химиявий боғланиш энергиялари ва боғланиш узунликларининг сон қийматлари келтирилган.

5-жадвал

Баъзи боғланишларнинг энергия ва узунлик қийматлари

№	Боғланиш	Боғланиш энергияси $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ҳисобида	Боғланиш узунлиги А ҳисобида
1	Li—H...	242,79	1,595
2	H ₂ C—H...	412,56	1,095
3	O δ —H...	527,02	1,492
4	C=C...	486,55	1,37
5	C—C...	334,40	1,11
6	C=C... (этиленда)	587,29	1,34
7	O=C... (ацетиленда)	822,20	1,21
8	N—H... (аминларда)	390,79	1,014
9	O=O...	499,75	1,27
10	HO—OH...	497,90	1,48

38-§. Ковалент боғланишнинг хоссалари. Ковалент боғланиш тўйинувчанлик, йўналувчанлик, қарралийлик, қутбланувчанлик каби хоссаларга эга. Водород молекуласи H_2 га яна битта водород атоми Н вишиг келиб қўшилиши ва H_3 молекуласининг ҳосил бўлиши мумкин эмас. Квант—механик ҳисоблашлар ҳам бу ҳулосани тасдиқлайди. Шунингдек, CH_4 га яна битта Н келиб қўшилиб, CH_5 ни ҳосил қилолмайди. Бу ҳодиса—ковалент боғланишнинг *тўйинувчанлигини* намоён қилади.

Атомлар орасида ковалент боғланиш ҳосил бўлганда бир атомдаги электронларнинг булутлари иккинчи атомдаги электронларнинг булутларини қоплайди.

Бир атомнинг s-электрони иккинчи атомнинг s-электрони билан боғ ҳосил қилганида ҳеч қандай йўналувчан валентлик намоён бўлмайди, чунки масалан, бир водород атоми иккинчи водород атомига қайси томондан яқинлашмасаин, ба-рибир улар орасида химиявий боғланиш ҳосил бўлаверади.

p электронлар учун ҳамма йўналишлар бир хил қийматга эга эмас; химиявий боғланиш *p*-электрон будунинг маълум йўналиши томонда ҳосил бўлади. Иккита *p* электрон «гантеллари» ўртасидаги бурчак 90° га тенг бўлганлиги сабабли янги атомда икки *p*-боғланиш орасидаги бурчак ҳам 90° бўлиши керак. Демак, илгарий жиҳатдан қараганда H₂O, H₂S, Cl₂O, NH₃, PCl₃ ва ҳоказо бирикмаларда валентликлар орасидаги бурчакларнинг 90° ли бўлишини кутишимиз керак эди. Ҳақиқатда эса бу бурчаклар 90° дан ортиқ (6-жадвал). Бунинг сабаби шундiki, масалаи, сув молекуласида мусбат зарядли водород атомлари бир-бирига қиринилик кўрсатиши сабабли бурчакни 90° дан катталаштиради.

6- ж а д в а л

Молекула	Боғлар	Боғлараро бурчак (тажрибада топилган)
H ₂ O	H — O — H	105°
Cl ₂ O	Cl — O — Cl	116°
F ₂ O	F — O — F	100°
H ₂ S	H — S — H	90°20'
NH ₃	H — N — H	108°
PCl ₃	Cl — P — Cl	101°
SbCl ₃	Cl — Sb — Cl	104°
CH ₄	H — C — H	109°28'

Ковалент боғланишининг қарралийлик ва қутбланувчанлик хоссалари ҳақида кейинроқ тўхтаб ўтамиз.

39- §. Атомларнинг валентлик ҳолатлари ва максимал ковалентлик. Элементнинг ковалент боғланиш ҳосил қилиш қобилияти унинг ковалентлиги деб аталади. Ковалентлик якка электронли орбиталлар сонигагина эмас, балки янги боғланишда иштирок этадиган барча электрон орбиталлар сонига ҳам боғлиқ. Ковалент боғланиш ҳосил бўлишида электронлар билан банд бўлмаган орбиталлар ва жуфт электронли электрон поғоначалар сопи катта аҳамиятга эга.

Қар қайси элемент унга хос максимал ковалентлик намоён қилади.

Кўпинча элемент атомининг электрон конфигурацияси асосида кутилган ковалентлиги унинг тажрибада кузатиладиган ковалентлигига тўғри келавермайди. Химиявий боғланиш ҳосил бўлиши вақтида юзага чиқадиغان энергия ўзгаришларини ҳам ишларда тутиши керак бўлади.

Тажрибада кутилмайдиган валентликларининг пайдо бўлишини якка электронли орбиталлар сонига мувофиқ (яъни валент боғланишлар назарияси асосида) кўриб чиқамиз.

Илгарий. Нормал ҳолатда водород атомида биргина жуфтланмаган электрон бўлади. Шунинг учун водороднинг ковалентлиги 1 га тенг. 1s¹ ёки \uparrow

Галлий. Бу элемент атомида иккита электрон бўлиб, улар ўзаро жуфтланган. 1s² ёки $\uparrow\downarrow$ Шунинг учун одатдаги шаронгда He ноль валентлик намоён қилади.

Литий. Унинг атомида иккита жуфтланган ва битта жуфтланмаган электрон бўлгани учун литий бир валентлидир: 1s², 2s¹ ёки $\uparrow\downarrow$ \uparrow Литий ион боғланиш ҳосил қилади.

Бериллий атомида, асосий ҳолатда 4 та электрон бор:



Бериллийнинг электрон конфигурацияси унинг ноль валентли бўлишини кўрсатади. Лекин тажриба бериллийнинг икки валентли эканлигини кўрсатади. Бериллий атоми маълум миқдор энергия (62 ккал) ютганидан кейин, у галаёнланиб

униги иккинчи поғонасидаги иккита жуфтланган электронлари жуфтланмаган ҳолатга ўтади:



(бериллий симболи устидаги юлдуз белгиси ғалаёнланган ҳолатни кўрсатади). Бу ҳолатдаги бериллий атомининг валентлиги иккига тенг бўлади. Атомининг ғалаёнланиши учун зарур бўлган энергия, химиявий боғланиш ҳосил бўлганда ажралиб чиқадиган энергия ҳисобига қoplanади.

Бор атоми ғалаёнланмаган ҳолатда $1s^2 2s^2 2p^1$ тузилишга эга. Унда фақат

битта жуфтланмаган электрон бор:



Лекин бор атоми ғалаёнланганида униги бир жуфт электрони бир-биридан ажраб, жуфтланмаган ҳолатга ўтади:



Бу ҳолатга ўтганда учта жуфтланмаган электрон бўлади. Шу сабабли бор ўз бирикмаларида уч валентдир.

Углерод атоми нормал шароитда $1s^2 2s^2 2p^2$ тузилишга эга. Унинг 2 та жуфтланмаган электрони бор. Лекин углерод ҳеч қачон икки валентли бўлмайди (ҳатто СО да ҳам углерод икки валентли эмас, биз уни кейинроқ қараб чиқамиз). Углерод атоми ғалаёнланган ҳолатда 4 та якка-якка электронга эга:



Шу сабабли углерод тўрт валентдир.

Азот атомининг электрон тузилиши $1s^2 2s^2 2p^3$. Азот атомида (Гунд қондасига мувофиқ) учта жуфтланмаган электрон бор. Унинг валентлиги ҳам учга тенг. Азот ҳеч қачон 5 га тенг ковалентлик намоён қилмайди. Бунга амалга ошириш учун азотнинг электронларини $n=3$ бўлган энергетикавий поғонага кўчириш зарур бўлар эди; аммо бу процесс жуда кўп энергияни талаб қилади ва уни химиявий боғланиш энергияси қоплай олмайди. Ҳатто нитрат кислотада ҳам азотнинг ковалентлиги бешга тенг эмас.

Кислород атомининг электрони тузилиши $1s^2 2s^2 2p^4$ дан иборат. Демак, кислород икки валентли бўлади, деб ўйлаш мумкин. Баъзи бирикмаларда унинг ковалентлиги 4 га тенг.

Фтор атоми $1s^2 2s^2 2p^5$ тузилишга эга; унда фақат битта жуфтланмаган электрон бор. Шунинг учун фторнинг ковалентлиги бирга тенг.

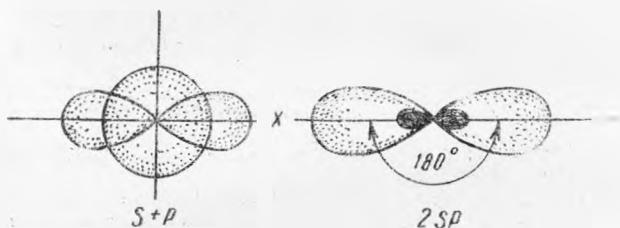
Неон атомида жуфтланмаган электрон йўқ; унинг тузилиши $1s^2 2s^2 2p^6$. Шунинг учун неоннинг валентлиги нолга тенг. Демак, иккинчи давр элементларининг ковалентлиги, яъни улар ҳосил қила оладиган ковалент боғланишлар қиймати тўртдан ортмайди, чунки атомининг иккинчи поғонасида энг кўпи билан 4 та квант орбитал бўлиши мумкин. Лекин учинчи давр элементларининг ковалентлиги 6 га тенг бўлиши мумкин, чунки III давр элементлари атомларида битта $3s^2$ учта $3p$ ва иккита $3d$ -орбиталлар боғ ҳосил бўлишида иштирок эта олади.

Катта даврларнинг d -элементларида валентлигининг ҳосил бўлишида сиртқи қаватлардаги бешга d -орбитал, битта s -ва учта p -орбиталлар иштирок этиши учун, уларнинг максимал ковалентлиги 9 га тенг. Максимал ковалентлик f -элементларда 9 дан ортиқ бўлиши мумкин.

40-§. Электрон орбиталларнинг гибридланиши. Юқорида биз углерод атоми тўрт валентли ҳолатга қелиши учун унинг $2s$ -орбиталидаги жуфтланган электронларидан бирини $2p$ -орбиталга ўтказиш керак деб айтиб ўтдик. Ҳосил бўлган ана шу тўртта бир электронли орбиталларга тўртта водород атоми келтириб, тўртта боғланиш юзага чиқарган бўлайлик. Агар орбиталлар бир-бирга таъсир кўрсатмаса, p -орбиталлар иштироки билан ҳосил бўлган 3 та боғланиш фазода ўзаро перпендикуляр равишда жойланиб, тўрттинчиси—яъни s орбитал иштирокида ҳосил бўлган боғланиш ҳеч қандай йўналишга эга бўлмаслиги керак эди. Лекин таъ-

риба буни тасдиқламайди. Метан молекуласида углерод атоми тетраэдрнинг марказига жойланган бўлиб, тетраэдрнинг учларида водород атомлари туради; турли валентлик ўзаро $109^{\circ}28'$ бурчаклар ҳосил қилади; система тамомила симметрик шаклга эга.

Бу қарама-қаршилиқни баратараф қилиш учун электрон орбиталларнинг гибридланиши ҳақида тасаввур ҳосил қилинди. Бу тасаввурга мувофиқ турли орбиталларга мансуб электронлар иштирокида химиявий боғланиш юзага чиқишида, бу электронларнинг булутлари бир-бирига таъсир кўрсатиб ўз шаклларини ўзгартиради, натижада турли орбиталларнинг ўзаро қўшилиши маҳсулоти—гибридланган орбиталлар ҳосил бўлади. (Уларни q -орбиталлар деб ҳам аталади.) 11-расмда s -орбитал билан p -орбиталдан ҳосил бўлган иккита гибрид орбиталлардин бирининг схематик шакли келтирилган.



11-расм. sp -гибрид орбиталнинг шакли

Расмдан кўрамизки, sp -гибрид орбиталда электрон булутининг энг кўп ядронинг бир томонида каттароқ бўлиб, иккинчи томонда кичикроқдир. Гибрид орбитал ўзининг каттароқ қисми билан бошқа атомларнинг электрон булутларини кўпроқ қоплайди. Шу сабабли гибридланган орбиталлар иштирокида ҳосил бўлган боғланишлар барқарор бўлади.

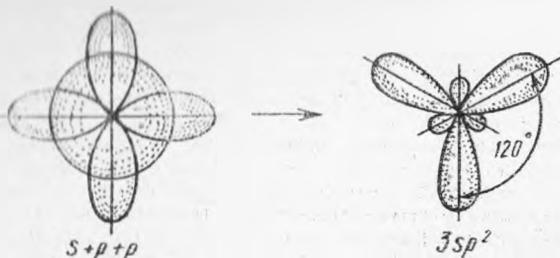
Гибридланиш натижасида электрон булутлар тамомила симметрик шаклига эга бўлади.

Эркин ҳолатдан атомлар ҳеч қачон гибридланган ҳолатда бўлмайди; гибридланиш атомлардан молекулалар ҳосил бўлиши вақтидагина юзага чиқади.

Битта s -орбитал битта p -орбитал билан қўшилганида ҳосил бўладиган иккита гибрид орбитал 180° лик боғланишини ҳосил қилади (11-расм).

Агар битта s -орбитал билан иккита p -орбитал гибридланса, ўзаро 120° бўйлаб жойланган ўчта гибрид орбитал ҳосил бўлади (sp^2 -гибридланиш) (12-расм).

sp^2 гибрид орбиталлар иштирокида ҳосил бўладиган моддалар жумласига BeCl_2 , $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}(\text{OH})_2$ ва бирикмалар кирди. Бу бирикмаларда борнинг баллиги иккига ўзаро 120° бурчик ҳосил қилади ва учала валентлик бир текис-яшилга эга. Квадрат шаклидаги метолнинг иккидан катта аҳамиятга эга эквивалентини NO_2 ва BCl_2 молекулаларининг тузилиш шакли мисолида яққол кўрсатилади.

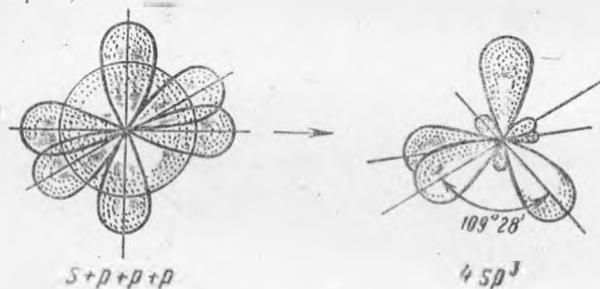


12-расм. sp^2 гибрид орбиталнинг ҳосил бўлиши

тин мумкин. Тузилли назариясига мувофиқ: $\text{Cl} - \text{N} - \text{Cl}$ ва $\text{Cl} - \text{B} - \text{Cl}$ ларнинг

орасида ҳеч қандай айирма бўлмаслиги керак. Лекин тажрибанинг кўрсатишича NCl_3 молекуласида азот атоми пирамиданинг чуққисиди туради; BCl_3 молекуласида эса, тўртала атом бир текисликда ётади. Тузилли назарияси талқин қиладиган бу фактни квантлар методи осонгина тушунтириб берди: NCl_3 да химиявий боғланиш гибридланмаган учта p -орбиталлар иштирокида ҳосил бўлади. BCl_3 да эса гибридланган учта орбиталлар иштирок этади.

Агар битта s -орбитал билан учта p -орбитал қўйилса, ўзаро $109^\circ 28'$ бурчак бўйлаб жойлашган тўртта гибрид орбитал ҳосил бўлади. Буни sp^3 гибридланиши дейилади (13-расм).

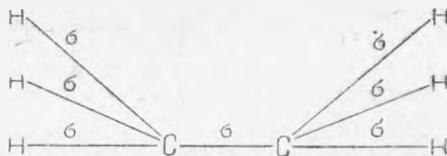


13-расм. sp^3 -гибрид орбиталининг ҳосил бўлиши

sp^3 -гибридланиш углерод ва унинг аналоглари—кремний ҳамда германий элементларида кўп учрайди. Масалан, CH_4 да, SiCl_4 да, CF_4 , CCl_4 , GeCl_4 да биз sp^3 -гибридланиш борлигини кўрамиз. Гибридланиш учун сарф бўлган энергия химиявий реакция вақтида ҳосил бўладиган энергия ҳисобига олтиги билан қопланади.

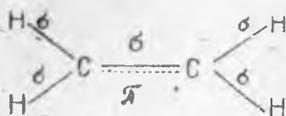
41-§. Якка, қўш ва каррали боғланишлар. Ўзаро бирикувчи атомлар орасида биригина валент чизик билан тасвирланадиган якка боғланиш ҳосил бўлганида, электрон булутлар ўша атомларнинг ядро марказлараро энг яқин тўғри чизик бўйлаб бир-бирини қопласа, бундай боғланиш σ (сигма) — боғланиш деб аталади. Масалан, метанда тўртта сигма боғланиш бор.

Этан молекуласида еттига σ боғланиш мавжуд:



бу боғланишлар бир-бирига нисбатан $109^\circ 28'$ бурчаклар ҳосил қилади. Бу боғланишлар ҳосил бўлишида углероднинг тўртта гибрид орбиталлари ва ҳар қайси водород атомининг биттадан s -электронли орбиталлари иштирок этади. Молекула-лардаги ядроларнинг марказлараро энг яқин чизик бўйлаб ҳосил бўладиган σ -боғланишлардан ташқари, электрон булутлар бир-бирини ядролараро чизикқа тик йўналишида ҳим қоплай олади. Масалан, этилен молекуласида бешта σ -боғланишдан ташқари яна битта янги хил боғланиш мавжуд; этиленда фақат 5 та сигма боғланиш ҳосил бўлганидан кейин ҳар қайси углерод атомиди биттадан жуфтланмаган электрон қолади. Улар ўзаро σ -боғланиш ҳосил қила олмайди, чунки бу Паули принципига зид келади. Шунинг учун бу электронлар σ -боғланиш

текислигига тик текисликда ўз электрон булутларини қоплайди. Бундай боғланиш π боғланиш деб аталади

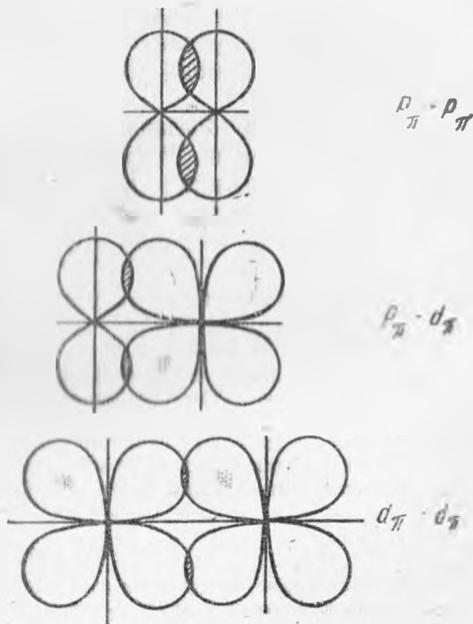


σ боғланиш атомлар орасидаги энг яқин масофа бўйлаб амалга оширилганлиги сабабли, у барқарор бўлади. Шунинг учун барча яқка боғланишлар яқсон σ боғланишдан иборатдир, қўш боғланишнинг ҳам албатта, биттаси σ -боғланишдир. π -боғланиш бирмунча заифроқ бўлади; қўш боғланиш яқка боғланишга ўғанишда π -боғланиш узилади. Азот молекуласида уч қаррали боғланиш учрайди. Ундан биттаси σ -боғланиш бўлиб, иккитаси π -боғланишдир. Молекулада марказий ўринга жойланган атом ўз атрофида бошқа атомларнинг бир печасини ўзилаб туради: улар билан яқка ёки қаррали боғланишлар ҳосил қилиши мумкин. Масалан, CF_4 да биз тўртта σ -боғланиш борлигини кўраимиз; CO_2 да эса фақат иккита σ -боғланиш бор; қолган иккитаси π -боғланишдир.

σ ва π -боғланишлардан ташқари яна (дельта) δ -боғланиш ҳам мавжуд. Бу π боғланиш магнит квант сонлари ± 2 га тенг бўлган d -электронлар булутларининг бир-бирини қоплаши натижасида ҳосил бўлади. 14-расмда d_{xy} ва $d_{x^2-y^2}$ орбиталларнинг иштироки билан ҳосил бўлган дельта боғланиш схемаси кўрсатилган. Дельта боғланиш комплексларда, тузларнинг кристаллгидратларида учрайди. Масалан, органик кислоталарнинг мис тузлари гидратларининг димер эканлигини талқин қилиш учун икки Cu атоми ўзаро δ -боғланиш орқали боғланади деб тахмин қилинади.

42- §. Донор-акцептор

боғланиш. Ковалент боғланишнинг ҳосил қилувчи электронларнинг бири дастлаб бир атомда, иккинчиси иккинчи атомда бўлиши шарт эмас, бу жуфтлар боғланиш ҳосил бўлишидан аввал, ўзаро бирикувчи атомларнинг фақат бирида бўлиб, иккинчи атомда бўш орбиталлар мавжуд бўлса, ковалент боғланишнинг бир тури — координатини ёки донор-акцептор боғланиш ҳосил бўлади. Боғланиш ҳосил бўлиши учун ўзининг электрон жуфтини берадиган атом ёки ион донор, бу электрон жуфтни ўзининг бўш орбиталига қабул қиладиган атом ёки ион — акцептор деб аталади. Водород хлорид билан аммиак бирикishi натижасида аммо-



14-расм. Дельта-боғланиш схемаси

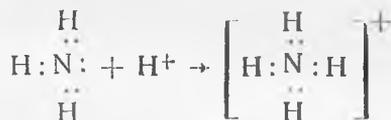
ний хлориднинг ҳосил бўлиши донор-акцептор боғланиш учун мисол бўла олади:



Бу реакцияни ионли кўринишда ёзайлик: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$.

Аммиакнинг электрон формуласи $\text{H} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} :$ дан кўрамизки, азот атомида

ҳеч нарса билан бирикмаган бир жуфт электрон мавжуд. Водород ионида 1s-орбитал электронсиз «бўш» лигича қолган. NH_3 билан H^+ ўзаро етарли даражада яқинлашганида азотнинг икки электронли булут водород ионининг тортиш сферасини қоплайди ва бу бир жуфт электрон азот ва водород атомлари учун умумий бўлиб қолади; шу йўсида ўз таркибида тўртта жуфт электрони бўлган аммоний иони ҳосил бўлади:



Аммоний ион NH_4^+ таркибидаги тўрттала N:H боғланишлар бир хил қувватга эга ва бир-биридан ҳеч фарқ қилмайди.

Координацион боғланишнинг юқорида баён этилган тарзда ҳосил бўлишини *донор-акцептор механизм* деб ҳам айтилади. Бу механизм кўпчилик моддаларнинг тузилишини изоҳлашда кенг қўлланади.

Донор-акцептор боғланиш икки хил молекулалар орасида ҳам юзага чиқиши мумкин. Масалан, аммиак билан бор фторид орасида донор-акцептор боғланиш ҳосил бўлишини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:



Бу ерда NH_3 электрон жуфт донори бўлиб, BF_3 бу электрон жуфт учун акцептордир.

СО молекуласи, СО молекуласида, худди азот молекуласидаги каби, уч каррали боғланиш мавжуд. Бу боғланишлардан иккитаси—кислород ва углерод атомларидаги якка-якка электронларнинг жуфтланиши натижасида ҳосил бўлган. Учинчи боғланиш эса—донор-акцептор механизм бўйича (углероднинг бўш 2p-орбитали ва кислороднинг бир жуфт электрони ҳисобига) ҳосил бўлган. Шунинг учун бу молекулани схематик равишда қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Агар СО молекуласи формуласини азот молекуласи формуласи билан таққослабик, буларда электронлар сопи бир-бирига тенглигини кўрамиз:



Улар ўзаро *изо-электрон моддалардир*.

Агар СО нинг тузилиши ҳақиқатан ҳам N_2 нинг тузилишига ўхшаса, бу иккала модда хоссаларида ўхшашлик бўлиши керак. Қуйида келтирилган 7-жадвалда СО нинг хоссалари билан N_2 нинг хоссалари таққосланган.

7-жадвал

Хоссалари	СО	N_2
Ионланиш энергияси	14,1 эВ	15,6 эВ
Боғланиш энергияси	254 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	225 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
Ядролараро масофа	1,13А°	1,1А°
Суюқланиш температураси	-207,2°	-210,2°
Қайнаш температураси	-190,2°	-195,2°
Суюқ ҳолатдаги зичлиги	0,793 г/см ³	0,796 г/см ³

Бу иккала модда хоссаларининг бир-бирига ўхшашлиги, ҳар иккала моддада ҳам уч қаррали ковалент боғланиш борлигига ва улар ўзаро изо-электрон моддalar эканлигига ишонч ҳосил қилади.

Датив боғланиш. Агар донор-акцептор боғланиш жуфт d -электронлар ҳисобига амалга ошса, бундай боғланишни датив боғданлиш дейилади. Қўшиллик бирикмаларда d -элементларнинг атомлари акцепторлик ролини бажаради: улар ўзларига электрон жуфтларни қабул қилади. Лекин d -элемент атоми турли комплекс бирикмаларда ўзларидан бир неча жуфт электронлар бериб, донорлик вазифасини ҳам ўтай олади. Шу сабабли d -элемент атоми бир вақтнинг ўзида ҳам донорлик, ҳам акцепторлик ролини бажара олади. Датив боғланишнинг тескари донор-акцептор боғланиш ҳам деб юритилади.

43- §. Водород боғланиш. Юқорида кўриб ўтилган ион, ковалент, металл, донор-акцептор ва датив боғланишлар химиявий боғланишнинг асосий турларидир. Атом ва молекулалар орасида бу хил боғланишлардан ташқари яна иккинчи даража боғланиш хиллари—водород боғланиш ҳамда молекулалараро тортишниш кучлари (Ван-дер-Ваальс кучлари) ҳам маълум. Ориентацион ва дисперсион, поляризицион кучлар ҳам шулар жумласига киради. Д. И. Менделеев даврий системасидаги V, VI ва VII группа металлмасларининг водородли бирикмалари (гидридлари) нинг қайнаш температураларини ўрганиш натижасида назарий билан тажриба орасида қарама-қаршилик топилди. Чунинчи HF, H₂O ва NH₃ нинг қайнаш температуралари кутилганидан юқорироқ бўлиб чиқди. H₂O нинг қайнаш температураси H₂S нинг қайнаш температурасидан настрок бўлиши керак эди. Шунингдек, HF нинг қайнаш температураси HCl никидэн настр, NH₃ никидэн PH₃ никидэн настр бўлиши кутилган эди. Лекин тажриба бушнинг тескарисини кўрсатди. Бу қарама-қаршиликларни водород боғланиш назарияси билан изоҳлаш мумкин булди, чунки водород боғланиш борлиги туфайли HF, H₂O, NH₃ моддаларнинг молекулалари ўзаро бирикиб, аслда йириклашган—ассоциланган ҳолатда (яъни (HF)_n, (H₂O)_n, (NH₃)_n ҳолатида) бўлади; шунга кўра водород фторид, сув ва аммиакнинг қайнаш температуралари кутилганидан юқоридир.

Водород боғланишнинг асосий моҳияти шундан иборатки, бирор модда молекуласида фтор, кислород, азот каби электрманфий элементларнинг атомлари билан бириккан бир валентли водород атоми яна бошқа фтор, кислород ва азот атомлари билан кучсиз-

роқ боғланиш хусусиятига эга. Буни қўйидаги мисоллардан осон тушувиш мумкин. Масалан, HF да водород атомининг электрони фтор атомига яқин жойлашганлиги туфайли шартли равишда водород атоми мусбат зарядга эга бўлиб қолади, яъни водород иони ҳосил бўлади дейиш мумкин. Бошқа фтор ёки кислород атомининг жуфт электронлари водород ионини ўзига тортади, натижада водород атоми икки томондан боғланиб қолади. $H-F...H-F$ умуман $(HF)_n$; бу ердаги $n=2, 3, 4, 5, 6$ бўлиши мумкин. Шундай қилиб, *электрманфийлиги катта бўлган элемент атоми билан водород атоми орасида вужудга келадиган иккинчи даража химиявий боғланиш, водород боғланиш деб юритилади. Лекин бу боғланишнинг энергияси унчалик катта эмас. Масалан, химиявий боғланишларнинг асосий турларининг мустақамлилиги 20—230 ккал/моль тенг бўлган ҳолда водород боғланишнинг мустақамлилиги 5—8 ккал/моль ни ташкил қилади. Молекулалараро тортишмиш кучларининг мустақамлилиги эса 0,02—2,0 ккал/моль атрофида бўлади.*

Мураккаб моддаларда химиявий боғланишнинг бир неча турларини учратишимиз мумкин. Масалан, мис сульфат (тўтёйи) тузининг $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ формуласини $[Cu(H_2O)_4] SO_4 \cdot H_2O$ кўринишда ёзиш мумкин. Кейинги формуладаги $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ иони билан SO_4^{2-} иони орасида ионли боғланиш мавжуд бўлса, Cu^{2+} иони билан тўртта сув молекуласи орасида донор-акцептор боғланиш, бир молекула сув билан $[Cu(H_2O)_4] \cdot SO_4$ орасида эса водород боғланиш мавжуддир. Бу модда таркибига кирган водород билан кислород орасида эса, ковалент-поляр боғланиш, олтингугурт атоми билан кислород атомлари орасида эса, ковалент-полярмас боғланиш ҳосил бўлишини кузатамиз.

44-§. Молекуляр орбиталлар методи. Валент боғланишлар методи, электрон орбиталларнинг гибридланиши ҳақидаги ҳоёлар билан қўшилиб турли-туман моддаларнинг тузилишини, молекулаларда валентликларнинг йўналишини ва кўпгина моддаларнинг молекуляр геометриясини изоҳлаб бериш. Лекин баъзи моддаларнинг тузилишини бу назария асосида изоҳлашда катта қийинчиликларга дуч келинди. Баъзи моддаларда электрон жуфтлар ёрдамисиз боғланишларнинг юзага чиқиши аниқланди. Чунинчи XIX аснинг охирида Томсон водородни электронлар билан бомбардирмон қилиш натижасида ҳосил қилган молекуляр водород иони H_2^+ таркибида фақат биргина электрон бордир. Бу заррачада ядролараро масофа 1,06 А, унинг боғланиш энергияси 64,17 ккал. Бинобарин, H_2^+ анча барқарор заррачадир. Биз бу фактга асосланиб икки ядро бир-бири билан биргина электрон орқали бирика олади, бинобарин бир электронли боғланишнинг амалга ошиши мумкин деб хулоса чиқара оламиз. Текширишларнинг кўрсатишига мувофиқ, фақат таркибида тоқ электронлари бўлган молекулаларгина магнитга тортилади. Кислород каттик ҳолатда магнитга тортилади. Ваҳоланки, кислороднинг валент боғланиш назариясига асосланиб тузилган электрон формуласи кислород молекуласида тоқ электронлар борлигини кўрсатмайди. Демак, валент боғланишлар методи кислороднинг магнит хоссаларини изоҳлай олмайди. Эркин радикаллар таркибида ҳам жуфтланмаган электронлар бўлади. Бензол ва ароматик бирикмаларнинг тузилиши ҳам валент боғланишлар назарияси билан талқин қилина олмайди.

Бу ҳодисаларни изоҳлайдиган, молекула ҳосил бўлишида тоқ электронлар ролини кўрсатадиган назария 1932 йилда (Гунд ва Малликен томонидан) яратилди ва молекуляр орбиталлар назарияси номини олди.

Бу назарияда ҳар қайси электрон молекуладаги барча—ядро ва кўп марказли орбиталлар таъсирида бўлишни эътиборга олишди.

Молекуляр орбиталлар методининг бир яеча вариантлари бор. Атом орбиталларининг чиқиқди комбинация усули (ЛКАО) энг кўп қўлланиладиган вариантларидан биридир. Бу методда бир электроннинг молекуляр тўлқин функцияси, ўша молекулаи ташкил этган барча атомлардаги электронларнинг тўлқин функцияларидан келиб чиқадиган чиқиқди комбинация, яъни молекуляр орбиталларни тасвирловчи функциялар—молекулаи ташкил этган атомларнинг функцияларини бир-бирига қўшиш ва бир-биридан айириш натижасида топилади. Агар биз таркибда битта электрон ва иккита ядро бўлган молекулаи назарда тутсак, айни системада электрон ҳаракатини иккита функция билан ифодалаш мумкин; улардан биринчиси

$$\Psi_1 = C_1 (\Psi_a + \Psi_b)$$

га иккинчиси

$$\Psi_2 = C_2 (\Psi_a - \Psi_b)$$

бу ерда C_1 ва C_2 — коэффициентлар, Ψ_a ва Ψ_b — айни электроннинг биринчи ва иккинчи ядрога онд функциялари. Функция Ψ_1 — симметрик функция, Ψ_2 эса антисимметрик функция деб аталади.

Агар электроннинг ҳаракати антисимметрик функция билан ифодаланса, у ҳолда электроннинг булути ядролар орасида зичлана олмайди; бинобарин, ядролар бир-биридан узоқлашади. Бу ҳолда иккита ядро ва битта электрон ўзаро бириккиб, молекула ҳосил қилмайди.

Умумий хулоса: *антисимметрик функция билан ифодаланадиган орбитал—химиявий боғланишни бунёдга келтирмайди, балки молекулаи беқарор қилишга интилади. Шунинг учун бундай орбитални бунёдлаштирувчи орбитал деб аталади.* Бундай молекуляр орбиталда 2 та ядро оралиғида электронларнинг зичлиги жуда ҳам кичик бўлади; бундай орбиталлар молекуланing турғунлигини камайтиради.

Агар электроннинг ҳаракати симметрик функция билан ифодаланса, электроннинг булутини ядролар орасидаги жойда зич ҳолатини эгаллайди; бунинг натижасида ядролар бир-бирига тортилади ва улар ўзаро бириккади.

Боғловчи молекуляр орбитал ҳосил бўлиши, ядролар оралиғидаги электрон булутини зичлигини орттириб, бир хил зарядга эга бўлган заррача—ядроларни бир-биридан ытарилашнинг кучсизлантириб, химиявий боғланишни кучайтиради.

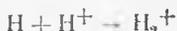
Молекуланing барқарор-барқарормаслиги унинг таркибдаги электрон булутини систематда битта бунёдлаштирувчи орбитал ҳосил бўлса, у битта боғловчи орбиталнинг таъсириши йўқ қилиб юборади. Молекуляр орбиталлар методида молекула таркибдаги электронларнинг ўзаро таъсири эътиборга олинмайди. Атомда ҳар қайси электрон s , p , d ва f ҳарфлар билан ишораланидиган атом орбиталлар билан характерлангани каби молекулада ҳар қайси электрон молекуляр орбиталлар билан характерланади. Молекуляр орбиталлар σ , π , δ ва ϕ ҳарфлар билан ишораланади. Атомнинг энергияси фақат n ва l га боғлиқ бўлиб, магнит квант сонга боғлиқ эмас. Молекуляр орбиталдаги электроннинг энергияси айни орбиталнинг йўналишига, яъни магнит квант сонига ҳам боғлиқ. Чунки молекулада ядроларни бир-бири билан боғлаб турган йўналиши бешқад барча йўналишлардан фарқ қилади. Молекулада электроннинг ҳаракат моменти проекциясининг атом ядроларини бунёдлаштирувчи уқди иккитадан татталигини характерлаш учун худди магнит квант сон m га ўхшаш — молекуляр квант сон λ киритилган. $\lambda = 0$ бўлса, бундай ҳолатини σ — ҳоли дейилади, бу ҳолатини қабул қиладиган электронларнинг максимал сон 2 га тенг. $\lambda = \pm 1$ бўлганда, π ҳолатга эга бўламиз; бундай ҳолатда энг кўп билан 4 электрон бўла олади.

Агар $\lambda = \pm 2$ бўлса, δ ҳолатга эгамиз; бунда ҳам энг кўп билан 4 электрон бўла олади.

Молекуляр орбиталларнинг электронлар билан тўлиб бериши ҳам худди атом орбиталлардаги каби Паули принципага ва Гунд қондасига буйсунади. Молекуляр орбиталлар методида боғланишини характерлаш учун «боғланиш тартиби» деган тушунча киритилган. Боғловчи орбиталлардаги электронлар сонидан бунёдлаштирувчи орбиталлардаги электронлар сонини олиб ташлаб, иккинга бўлсан боғланиш тартиби келиб чиқади.

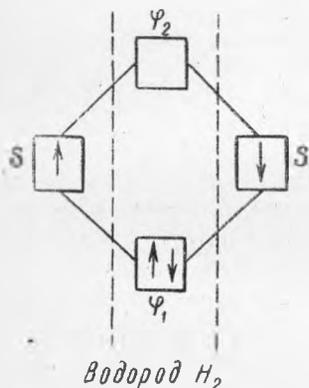
Молекуляр орбиталарни конкрет моддалар мисолида кўриб чиқамиз. N та атом орбиталдан N та молекуляр орбитал ҳосил бўлади.

1) Водород молекуласи иони H_2^+ нинг ҳосил бўлиши: H_2 ҳосил бўлганида, водород атоми водород иони билан бирикади



Водороднинг $1s$ орбиталидан ҳосил бўлган молекуляр орбиталини $\sigma_{\text{ор}} 1s$ шаклида ишораласак:

$AO \quad MO \quad AO$

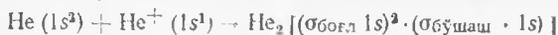


Водород H_2

15-расм. Водород атом орбиталларининг келиб чиқиши

Энди гелий молекуляр иони He_2^+ нинг ва гелий молекуласи He_2 нинг ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз.

He_2^+ иони ҳосил бўлганида учта $1s$ электронлар иштирок этади; улардан иккитаси боғловчи орбитал $\sigma_{\text{ор}} 1s$ га тушади, учинчи электрон бўшаштирувчи орбитал $\sigma_{\text{ор}}^* 1s$ га тушади.



Демак, He_2^+ да битта боғловчи орбиталга иккита электрон, битта бўшаштирувчи орбиталга битта электрон тушганлиги сабабли He_2^+ ҳақиқатан мавжуддир.

He_2^+ да боғланиш узунлиги $1,08 \text{ \AA}$, боғланиш энергияси $3,19 \text{ эВ}$.

He_2 молекуласида эса 2 та боғловчи ва иккита бўшаштирувчи электронлар бўлиши керак:



Бир боғловчи электроннинг таъсирини бир бўшаштирувчи электрон йўқ қилиб юбориши сабабли, He_2 молекуласи мавжуд эмас.

Энди даврий системанинг II давр элементлари ҳосил қиладиган молекуларни қараб чиқайлик. Бу элементларда атомнинг биринчи қаватидаги (яъни K —қаватидаги) электронлари химиявий боғланиш ҳосил бўлишида иштирок этмайди деб фараз қиламиз; шунинг учун молекуляр орбитал схемаларини ёзишда атомнинг биринчи поғонасидаги электронларни K ҳарфи билан кўрсатилади. Ундан ташқари, атомдаги p -электронларнинг магнит квант сонлари 0 ва ± 1 бўла олинган сабабли бу электронлар молекулада σ ва π орбиталларга жойланishi мумкин. Бу ерда ҳам энергиянинг минимумга интилиш принципи ўз кучини сақлаб қолади: молекулада орбиталлар энергиянинг ортин тартибда электронлар билан тўлиб боради; бу тартиб қуйидаги қатор шаклида ифодаланади (агар $2s$ ва $2p$ орбиталларнинг энергиялари орасидаги айирма 12 эВ дан ортиқ бўлса):

$$\sigma_{\text{бор}} / s < \sigma_{\text{буш}} / s < \sigma_{\text{бор}} / 2p < \sigma_{\text{буш}} \\ 2s < \sigma_{\text{бор}} 2p < \pi_{\text{бор}} 2p < \pi_{\text{буш}} 2p < \sigma_{\text{буш}} 2p \\ \text{ёки } L\sigma < \mu\sigma < \chi\sigma < W\pi < V\pi < u\pi$$

Бу қаторда иккинчи сатр—кейинги олтинга орбиталнинг бошқача тарзда иш-ролланишини кўрсатади. Агар $2s$ ва $2p$ -орбиталлар орасидаги айирма 12 эВ дан кичик бўлса, молекуляр орбиталларнинг электронлар билан тўлиш тартиби қуйидагича ёзилади:

$$\sigma_{\text{бор}} 1s < \sigma_{\text{буш}} 1s < \sigma_{\text{бор}} 2s < \sigma_{\text{буш}} 2s < \pi_{\text{бор}} 2p < \sigma_{\text{бор}} 2p < \pi_{\text{буш}} 2p < \pi_{\text{буш}} 2p < \sigma_{\text{буш}} 2p$$

Энергияси кам бўлган орбиталлар тўлганидан кейин юқорида энергияли орбиталлар тўла бошлайди.

Юқорида келтирилган мулоҳазаларни назарда тутиб литий, бериллий, бор, углерод, кислород, азот ва фтор молекулаларининг ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз. Литий молекуласида Li_2 нинг иккита Li атомидан ҳосил бўлиши:



бу ерда иккита боғловчи электрон бир боғланишни юзага келтиради; бу боғланиш энергияси $1,13 \text{ эВ}$ ($26 \frac{\text{ккал}}{\text{мол}}$). Бу молекула ҳақиқатан мавжуд.

Бериллий молекуласи Be_2 иккита Be атомидан ҳосил бўлиши керак:



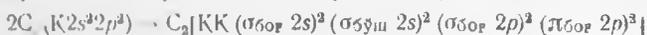
бу молекулада иккита боғловчи электрон таъсирини иккита бўшаштирувчи электрон йўқ қилиб юборади; шунинг учун бундай молекула мавжуд эмас, тажриба буни тасдиқлайди.

Бор молекуласининг ҳосил бўлиши:



демак, бор молекуласида 4 та боғловчи ва иккита бўшаштирувчи электронлар бор. B_2 мавжуд; B_2 да боғланиш узунлиги $1,59 \text{ \AA}$, боғланиш энергияси $69 \frac{\text{ккал}}{\text{мол}}$ (3 эВ) у парамагнит хосса намоён қилади.

Углерод молекуласининг ҳосил бўлиши:



демак, углерод молекуласида 6 та боғловчи ва 2 та бўшаштирувчи электронлар бор. C_2 да боғланиш узунлиги $1,31 \text{ \AA}$, боғланиш энергияси $6,1 \text{ эВ}$.

Бу молекула мавжуд ва диамагнит хоссага эга.

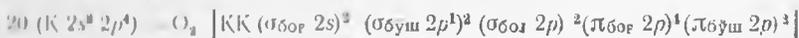
Азот молекуласининг ҳосил бўлиши:



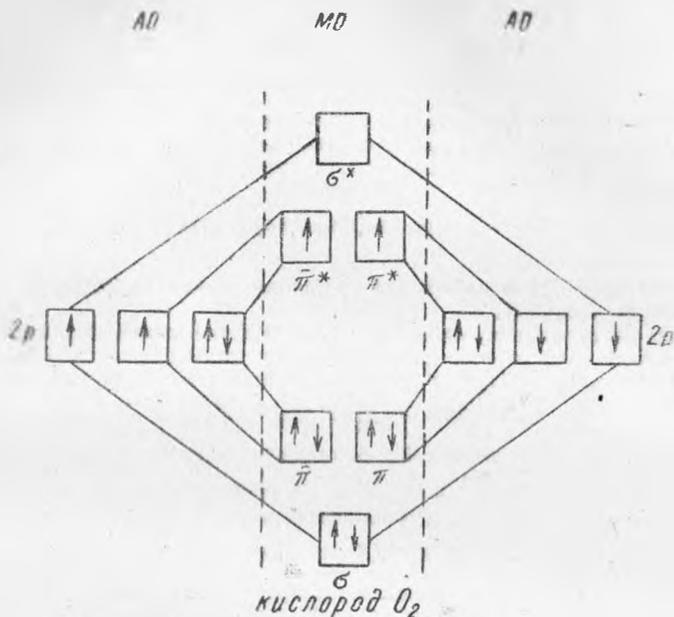
демак, азот молекуласида ортинчи боғловчи электронлар сони 6 га тенг (иккита $2p$ боғловчи ва 4 та $2p$ боғловчи электронлар); яъни иккита σ_{2s} -боғловчи боғловчи таъсирини 2 та σ_{2s} бўшаштирувчи электрон йўқ қилиб юборади. Азот молекуласи мавжуд ва у ниҳоятда мустаҳкам молекуладир.

Боғланиш тартиби $\Delta \nu = \frac{8-2}{2} = 3$

Кислород молекуласининг ҳосил бўлиши:



демак, кислород молекуласининг $\pi_{\text{буш}} 2p$ -орбиталида фақат иккита электрон бор; шунинг учун бу орбиталда 4 та электрон бўлиши мумкин эди. Шу сабабли Гунд қоидага биноан иккита $\pi_{\text{буш}} 2p$ электрон параллел спинларга эга бўлиши керек. Бу ҳол Паули принципига ҳам зид эмас, чунки электронлардан бирининг магнит квант сони $\lambda = -1$ ва иккинчисиники $\lambda = +1$ дир. Шундай қилиб, моле-



16-расм. Кислород молекуласининг ҳосил бўлиши

куляр орбиталлар методи, кислород молекуласида иккита тоқ электрон борлигини назарий равишда изоҳлаб берди. Иккита тоқ электрон борлиги сабабли кислород магнитга тортилади, у парамагнит модда. Бундан ташқари кислород молекуласида ортиқча 4 та боғловчи электронлар бор (16-расм).

$$B. T. = \frac{8-4}{2} = 2$$

Фтор молекуласининг ҳосил бўлиши:



дсмак, фтор молекуласида ортиқча боғловчи электронларнинг сони иккига тенг, шу сабабли молекулада фтор атомлари ўзаро яқка боғланишга эга.

Энди бошқа-бошқа икки элемент атомларидан молекулалар ҳосил бўлишини молекуляр орбиталлар методи асосида кўриб чиқамиз.

LiH нинг ҳосил бўлиши:



LiH молекуласида ягона боғланишни ҳосил қилган икки электрон кўпроқ вақт водород атоми соҳасида ҳаракат қилади. *LiH* қисман ион характерга эга. Унинг диполь momenti 5,88 дебайга тенг.

CO молекуласининг ҳосил бўлиши:



CO молекуласида ортиқча боғловчи электронлар сони 6 га етади. Битта σ - ва иккита π - боғланиш мавжуд. Унинг боғланиш энергияси $253,8 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$

NO молекуласининг ҳосил бўлиши:



Демак, NO молекуласида орбитча боғловчи электронлар сопи 5 га тенг. Бу $2 \frac{1}{2}$ боғланишга тўғри келади. NO молекуласининг боғланиш энергияси $162 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ га тенг.

Молекуляр орбиталлар методи ёрдами билан янада мураккаб молекулаларнинг тузилишини тўғри талқин қилиш мумкин.

45-§. Ионларнинг қутбланиши. Ион боғланишда молекулаларнинг эркин ҳолда мавжуд бўлмаслигини бир ионнинг иккинчи ионга таъсир этиши билан изоҳ қилиш мумкин. Кўп ҳолларда ионларнинг бир-бирига таъсир этишига эътибор беришга тўғри келади. Қарама-қарши зарядли икки ион бир-бирига яқинлашганда уларнинг электронлари ўз ядроларига нисбатан аввалги вазиятини ўзгартиради, яъни силжийди; натижада ион қутбланиб, индукцион диполь момент ринд авуждга келади. Ионлар қутбланганида улар ўртасидаги ўзаро таъсир кучайди.

Индукцион диполь момент қиймати майдои кучланишига тўғри пропорционал бўлиб, қуйидагича ифодаланади:

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha \cdot E$$

Бу формуладаги α ни—ионнинг қутбланувчанлик коэффициентини деб юритилади. Унинг қиймати тахминан ион радиусининг кубига тенг:

$$\alpha = r^3$$

масалан Ba^{2+} учун $\alpha = 0,008 \text{ \AA}^3$; r^3 эса $0,0079 \text{ \AA}^3$

Ионлар қутбланиш билан бир қаторда ўзлари қутбловчанлик таъсир ҳам кўрсатади.

Ионнинг қутбланувчанлиги унинг электрон тузилишига, зарядига ва катта-кичиклигига боғлиқ. Ионнинг сиртқи электронлари унинг бошқа электронларига қараганда ядро билан бўшроқ боғланган, шу сабабли масалани осонлаштириш мақсадида ионнинг қутбланиши—сиртқи қаватининг деформациясидир, деб фараз қилинади.

Агар зарядлари бир хил, радиуслари бир-бириникига яқин бўлган турли ионларни уларнинг қутбланиши жиҳатидан бир-бири билан солиштирсак, қутбланишнинг инерт газ тузилишига эга бўлган ионларда—минимал, сиртқи қавати 18 электронли ионларда—максимал намоён бўлишини кўраемиз. d -қаватлари тугалланмаган оралик металлнинг ионлари қутбланиш жиҳатидан ҳам оралик вазиятини эгаллайди. Инерт газ тузилишига эга бўлмаган ионларда қутбланувчанлигининг кучли намоён бўлиши уларнинг сиртқи қаватида электронлар кўп эканлиги билан изоҳ қилинади. Д. И. Менделеев системасидаги ҳар қайси гуруппачада юқоридан пастга ўтган сайин (масалан $F^- - Cl^- - Br^- - I^-$ қаторида) қутбланувчанлик ортиб боради. Бунинг сабаби шундаки, юқоридан пастга ўтганда ионнинг сиртқи электрон қавати ядродан узоқлашади; ядро билан сиртқи қават орасидаги электрон қаватларининг сиртқи қавати ниқоблаш таъсири ҳам ортади; натижада ион кучли равишда қутбланади. Катта радиусли ионларнинг (масалан J^- нинг) қутбланувчанлиги майдон кучи ортган сайин ортади; баъзан унинг диполь momenti полир ионлариникидан (масалан CN^- ионикидан) ҳам ортиб кетади.

Агар айин элемент турли зарядли ионлар ҳосил қилса, унинг энг юқори зарядли иони энг кам қутбланади, чунки юқори зарядли ионнинг радиуси шу элементнинг паст зарядли иони радиусидан кичикдир.

Электрон сонлари бир-бириникига тенг, яъни изоэлектрон ионларнинг қутбланувчанлиги ионнинг мусбат заряди камайган сари кучайиб боради; масалан $Mg^{2+} - Na^+ - F^- - O^{2-}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин ионларнинг қутбланувчанлиги кучаяди. Бу қаторда қутбланишнинг ортиншига сабаб нима? Бу ионлар бир хил электрон қанчалли эга, лекин чапдан ўнгга ўтган сайин ионнинг ядро заряди ортиб боради.

Ионларнинг қутбловчилик таъсири ҳам ионнинг хилига, зарядига ва радиусига боғлиқ. Ионнинг сиртқи электрон қавати нақадар барқарор, заряди катта, радиуси кичик бўлса, унинг қутбловчилик таъсири шу қадар кучли бўлади. Демак, *узлари кичик қутбланувчан ионлар кучли қутбловчилик таъсир кўрсатади*. Агар бирор элемент ҳар хил зарядли бир неча ион ҳосил қилса, бу ионлардан энг катта зарядлиси—энг кучли қутбловчилик хоссасига эга, чунки бу ионнинг радиуси ўша элементнинг барча ионлариникига қараганда кичикдир. Осон деформацияланувчан кўп атомли катта радиусли (комплекс) ионлар аксинча кучсиз қутбловчилик хоссасига эга.

Анионларнинг кўпчилиги катта радиусли бўлгани учун анионнинг катионга кўрсатадиган қутбловчилик таъсири у қадар катта бўлмайди. Шу сабабли, кўпчилик ҳолларда, анионларнинг қутбловчилик таъсирини эътиборга олмаса ҳам бўлади; қутбловчиликни фақат катион намоён қилади, деб фараз этилади. Лекин, катионда деформация содир бўлса, бу вақтда вужудга келадиган диполь катионнинг анионга бўлган қутбловчилик таъсирини кучайтиради; шундай ҳолларда анион ҳам ўз навбатида катионга қутбловчилик таъсир кўрсатади. Бунинг натижасида қўшимча поляризацияион эффект ҳосил бўлади. Катион ва анион нақадар кучли қутбланувчан бўлса, қўшимча поляризацияион эффект ҳам шу қадар кучли намоён бўлади. Бу эффект айниқса сиртқи қаватида 18 та электрон бўлган катионларда (масалан Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ ионларида) катта қийматга эга.

Ионлар орасида электростатик ва поляризацияион таъсирлардан ташқари дисперсион таъсир борлигини ҳам айтиб ўтамиз. Электронларнинг ҳаракати туфайли пондаги заррачаларнинг зарядлари симметрик жойлашмай қолиши мумкин. Бунинг натижасида ноида вақт-вақти билан қўшимча диполь—дисперсион куч ҳосил бўлади. Бир хил зарядли ионлар дисперсион кучлар туфайли ўзаро тортишади; натижада бир ионнинг иккинчи ионга қаршилик (итариш) кучи камаляди. Ионнинг қутбланувчанлик коэффициентини α катталашган сари унинг дисперсион таъсири ҳам катталашади. Айниқса сиртқи қаватида 18 та электрон бўлган ионлар катта дисперсион таъсирга эга бўлади.

Ионлар орасида поляризацияион ва дисперсион таъсирлар мавжудлиги туфайли, молекуланing диполь узунлиги кўпинча, уни ташкил этувчи ионларнинг ядролараро масофадан кичик бўлади. Масалан, KCl молекуласида ядролараро масофа 2,79 Å га тенг, молекуланing диполь узунлиги эса 1,67 Å дир. Бу айрма айниқса таркибида водород бўлган бирикмаларда катта қийматга эга. Масалан, агар водород хлорид молекуласи ҳақиқий ионли молекула бўлганида эди, унда ядролараро масофа водород ионининг радиуси билан хлор ионининг радиуси йиғиндисига $1,81 + 0,3 = 2,11$ Å га тенг бўлар эди. Лекин бу масофа 1,48 Å га тенг, ҳатто хлор ионининг радиуси 1,81 Å дан ҳам кичик. Бунинг сабаби шундаки, водород иони (протон) хлор анионининг электрон қобиғи ичига кириб олиб, жуда катта қутбловчилик таъсир кўрсатади; шунинг учун водород галогенидларнинг поляриги металл галогенидлар поляригига қараганда кичикдир. Поляризацияион таъсир натижасида HCl молекуласининг диполь узунлиги ҳақиқатда 0,22 Å ни ташкил қилади. Водород ионининг анион қобиғи ичига жойлашиб олганлиги туфайли анионнинг деформацияланувчанлиги ҳам камаяди.

Ионларнинг қутбланиши пихоятда катта аҳамиятга эга. Қутбланиш мавжудлиги туфайли, молекулада атомлараро масофа қисқаради, бинобарин молекуланing диполь momenti қиймати ҳам камаяди; шунинг натижасида ионли боғланиш ўрнига поляр-ковалент боғланиш ҳосил бўлади. Анионнинг деформацияланувчанлиги жуда ортиб кетганида ҳатто электронлар аниондан катионга батамом кўчиб ўтиши, бинобарин ҳатто полярмас (қутбсиз) боғланишининг ҳосил бўлиши мумкин. У ҳолда анион моддада бошқа хоссалар ҳамда валентлигининг йўналувчанлиги ҳосил бўлади.

Аксинча, модда молекуласида бирор ионнинг (масалан, анионнинг) қутбланувчанлиги нақадар кичик бўлса, бу модда ўз хоссалари билан ион боғланишлари моддаларга шу қадар яқин туради. Ион радиуси канчалик катта бўлса, поля-

ризация ҳам шунчалик кучли намоён бўлади; шу сабабли АВ₃ ёки А₂В типидagi ва айниқса АВ₃ ёки А₂В типидagi бирикмаларда соф ион боғланиши учрамайди. Ионларнинг кутбланувчанлигига ва уларнинг кутбловчилик таъсирга суяниб-моддаларнинг турли хоссаларини изоҳ қилиш мумкин. Масалан, кумуш ионининг радиуси катталики жиҳатидан калий ионининг радиусига яқин; унинг кутбловчилик таъсири калий ионига қараганда анча кучли. Шунинг учун AgCl пинг сувда эрувчанлиги KCl никига қараганда жуда ҳам кичикдир.

Ионларнинг сиртқи қаватида бўладиган деформацияланиш модданинг рангига ва термик парчаланишига ҳам таъсир этади.

Сиртқи қаватида 8 электрон бўлган кам зарядли (1—3 валентли) катионларнинг бирикмалари кўпинча рангсиз бўлади. Лекин катионнинг заряди ортинча билан рангли моддалар намоён бўла боради; масалан:



рангсиз, рангсиз, рангсиз, рангсиз қовоқ рангли, қуюк қизил рангли, жигар ранг.

Чунки заряд ортган сари ионнинг кутбловчилик таъсири кучая боради. Сиртқи қаватидаги электронлар сонини 8—18 бўлган катионларда (ва 18 ҳамда 18 + 2 та электронли катионларда, яъни *d* ва *f*-элементларнинг ионларида) рангли моддалар кўп учрайди.

Баъзан одатдаги температурада рангсиз моддалар қиздирилса, ранг ҳосил бўлади.

Баъзи моддалар қиздирилганида ўз рангини ўзгартиради. Рангсиз K₂O, CaO таркибли оксидлар иссиққа чидамли бўлгани ҳолда, қўнғир тусли кумуш оксид Ag₂O ва сариқ тусли симоб оксид HgO термик беқарор моддалардир.

VII боб

ХИМИЯВИЙ КИНЕТИКА ВА ХИМИЯВИЙ МУВОЗАНАТ

46-§. Реакция тезлиги. Химиявий процесслар тезлиги тўғрисидаги таълимот химиявий кинетика деб аталади. Бу бобнинг мазмуни химиявий кинетика асосларини ва химиявий мувозанат шартларини қисқача баён этишдан иборат.

Химиявий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрацияларининг вақт бирлиги ичида ўзгариши билан ўлчанади. Концентрация деганда биз ҳажм бирлигида бўлган модда миқдорини тушунмоғимиз керак. Масалан, 100 литр бирор газга 2 грамм-молекула карбонат ангидрид аралашган бўлса, бу ҳолда карбонат ангидриднинг концентрацияси $\frac{2}{100} = 0,02 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ бўлади. Шундай қилиб, химиявий реакция тезлигини ўлчашда моддалар концентрациясини $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ ҳисобида, вақт бирлиги эса—секунд, минут, соат, суткалар ҳисобида олинади. Реакция тезлигини топишда реакцияга киришаётган моддаларнинг ёки реакция маҳсулотларининг концентрациялари ўзгаришини олишнинг фарқи йўқ. Қайси модданинг миқдорини ўлчаш қулай бўлса, реакция тезлиги ўша модда концентрациясининг ўзгариши билан ўлчанади. Реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари реакция давом этган сари камайди; маҳсулотларники, аксинча, ортиб боради. Кўпинча дастлабки моддалар концентрацияларининг камайишидан фойдаланилади. Масалан, агар

реакциянинг тезлиги минутига $0,3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ бўлса, 1 литрдаги дастлаб-ки модданинг концентрацияси ҳар минутига $0,3 \text{ моль}$ камаяди.

Химиявий реакцияларнинг тезликлари реакцияга киришаётган моддаларнинг табиатига, температурага, дастлабки моддаларнинг концентрацияларига, босимга, каттализаторнинг иштирок этиш-этимаслигига, моддалар сиртининг катта-кичиклигига, эритувчи табиатига, ёруғлик таъсирига ва бошқа факторларга боғлиқ.

Шунингдек, химиявий реакциянинг тезлигига ўзаро таъсир этувчи моддалар табиатининг аҳамиятини кўриб чиқишда дастлабки моддалар ва реакция маҳсулотларида молекулалараро ва молекулалар ичида таъсир этувчи кучларни эътиборга олиш керак.

47- §. Реакция тезлигига температуранинг таъсири. Атом ва молекулалар ғалаёнланган ҳолатга ўтганда уларнинг реакцияга киришиш қобилияти кучаяди. Заррачаларни ғалаёнлантириш учун, масалан температурани ошириш, босимни кўпайтириш, реакцияга киришаётган моддаларга рентген нурлари, ультра-гунафша нурлар, γ-нурлар таъсир этириш керак бўлади.

Температура ҳар 10° га ошганда реакциянинг тезлиги 2—4 марта ортишини дастлаб Вант—Гофф тажриба асосида таърифлади. Фараз қилайлик, бирор реакциянинг тезлиги ҳар 10° да 2 марта ёки 100% ортсин. Агар 0° да реакция тезлиги 1 га тенг бўлса, 10° да 2 га, 20° да 4 га, 30° да 8 га, 40° да 16 га, 50° да 32 га, 60° да 64 га, 70° да 128 га, 80° да 256 га, 90° да 512 га, 100° да 1024 га тенг бўлади. Демак, температура арифметик прогрессия билан ортиб борса, реакция тезлиги геометрик прогрессия билан ортади. Температура 100° ортганида реакция тезлиги 1000 марта ортади. Агар 0° даги тезликни V_0 билан, t даги тезликни v_t билан белгиласак, реакция тезлигининг температура билан ўзгариши

$$v_t = v_0 \cdot \gamma^{\frac{t}{10}}$$

тенглама билан ифодаланади; бу ерда γ температура 10° кўтарилганда реакция тезлигининг неча марта ортишини кўрсатувчи сон, реакциянинг температура коэффициентини деб аталади.

Реакция тезлигига температура таъсир этишини кўрсатиш учун натрий тиосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ билан сульфат кислота эритмалари орасида борадиган реакцияни:



ни 20° ва 30° ларда ўтказилади. Реакцияда олтингугурт чўкмаси ҳосил бўлиши сабабли эритма лойқаланади. 30° да реакция 20° дагига қараганда қарийб 2 марта кам вақт ичида тугайди.

48- §. Реакция тезлигига концентрациянинг таъсири. Реакция тезлигига реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари катта таъсир кўрсатади. Гомоген (ёки бир жинсли) системалар қаторига, масалан, газлар аралашмаси, туз ёки қанд эритмаси (уму-

ман эритмалар) киради. Физикавий ёки химиявий хоссалари жиҳатидан ўзаро фарқ қиладиган ва бир-биридан чегара сиртлар билан ажралган икки ёки бир неча қисмлардан тузилган система гетероген (ёки кўп жинсли) система деб аталади. Масалан, сув билан муз, ўзаро аралашиб кетмайдиган икки суюқлик (бир идишдаги симоб ва сув) ва қаттиқ жисмларнинг аралашмалари гетероген системалардир.

Гетероген системанинг бошқа қисмларидан чегара сиртлар билан ажралган гомоген қисми—фаза деб аталади. Демак, гомоген система—бир фазадан, гетероген система эса—бир неча фазадан иборат экан.

Реакция тезлигига концентрация таъсир этишининг сабаби шундаки, моддалар орасида ўзаро таъсир ҳосил бўлиши учун реакцияга киришувчи моддаларнинг заррачалари бир-бири билан тўқнашади. Лекин тўқнашишларнинг ҳаммаси ҳам химиявий реакцияга олиб келавермайди; барча тўқнашишларнинг оз қисмигина реакцияга олиб келади. Вақт бирлиги ичида юз берадиган тўқнашишларнинг сони ўзаро тўқнашаётган заррачаларнинг концентрацияларига пропорционал бўлади. Бу сон қанчалик катта бўлса, моддалар орасидаги ўзаро таъсир шунчалик кучли бўлади, яъни химиявий реакция шунчалик тез боради.

49-§. Массалар таъсири қонуни. *Химиявий реакциянинг тезлиги реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари кўпайтмасига тўғри пропорционалдир.* Химия учун ниҳоятда муҳим бўлган бу қонда 1867 йилда норвегиялик иккита олим Гульдберге ҳам Вааге томонидан таклиф этилган бўлиб, массалар таъсири қонуни деб аталади. Бу қонунга мувофиқ $A + B \rightarrow C$ реакцияси учун:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

бўлади, бу ерда v —реакциянинг тезлиги (кузатилган тезлик), $[A]$ $[B]$ —реакцияга киришаётган (A ва B) моддаларнинг моль/л билан ифодаланган концентрацияси, k —тезлик константаси. Агар $A = B = 1$ бўлса,

$$v = k$$

бўлади, демак k —реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари бирга тенг бўлгандаги тезлик, яъни солиштирма тезликдир. k нинг қиймати реагентларнинг (реакцияга киришаётган моддаларнинг) табиатига, температурага ва катализаторга боғлиқ бўлиб, концентрацияга боғлиқ эмас. Реакцияларнинг тезликлари k нинг қийматлари билан таққосланади.

Агар реагентларнинг стехиометрик коэффициентлари бирдан бошқа бўлса, масалан:



учун массалар таъсири қонунининг математик ифодаси қуйидагича бўлади:

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

Массалар таъсири қонунидан фойдаланиб, концентрациянинг ўзгариши билан тезликнинг ўзгаришини ҳисоблаб топиш мумкин.

Мисол. $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ реакцияда аралашманинг ҳажми икки марта камайтирилди; тезлик қандай ўзгаради?

Ечиш: ҳажмнинг ўзгаришидан олдин, NO ва O_2 нинг концентрациялари a ва b га тенг бўлсин. Бу ҳолда:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \text{ ёки } v = ka^2b$$

Бўлади, ҳажмнинг икки марта камайиши натижасида концентрация икки марта ошади; энди $[\text{NO}]$ ўрнига $2[\text{NO}]$ ва $[\text{O}_2]$ ўрнига $2[\text{O}_2]$ олиш керак:

$$v = k(2a)^2(2b) = 8ka^2b$$

Демак, тезлик 8 марта ортади.

Гомоген системаларда борадиган реакциялар учун иккинчи мисол тариқасида 418°C да газсимон йод билан водород орасида борадиган реакцияни кўриб чиқамиз:



Бу реакциянинг тезлиги

$$v = k[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

тўғ. Аввалги тезлиги минутига $0,005$ моль/л бўлган реакция бораётган идишда водороднинг концентрациясини 2 марта, йоднинг концентрациясини 3 марта оширсак, реакция тезлиги 6 марта ортади:

$$v_1 = 0,005 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}} \quad v_2 = 0,005 \cdot 2 \cdot 3 = \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$$

Химиявий реакциянинг активланиш энергияси. Химиявий реакция содир бўлиши учун заррачалар ўзаро тўқнашиши керак.

Молекуляр-кинетик назарияга мувофиқ, молекулалар орасида бўладиган тўқнашишлар сони абсолют температуранинг квадрат илдизига тўғри пропорционалдир; шунинг учун 10° да борадиган реакцияни 20° да ўтказилса, тезлик тахминан 2% ортиши керак эди. Аммо реакция тезлиги температуранинг кўтарилиши билан жуда тез ортади; температура 10° кўтарилганда тезлик 100—200% ортади. Ундан ташқари, баъзи моддалар одатдаги температурада узоқ вақт аралаш ҳолда бўлса ҳам, улар орасида химиявий реакция содир бўлмайди. Лекин аралашма қиздирилса, реакция анча тез боради. Бунда, турли реакцияларнинг тезлиги турлича бўлади.

Агар молекулалар орасида бўладиган ҳар қайси тўқнашиш натижасида химиявий реакция босса, барча реакциялар ҳам тез содир бўлиши керак эди.

Буларнинг ҳаммасини эътиборга олиниб, массалар таъсири қонунига қўшимча сифатида, активланиш назарияси деб аталадиган назария киритилди. Бу назарияга биноан, молекулалар орасидаги бўладиган тўқнашувлар натижасида химиявий реакция вужудга келавермайди, фақат ортқча энергияга эга бўлган актив молекулалар орасидаги тўқнашувлар реакцияни вужудга келтиради. Бу назарияни Д. В. Алексеев, С. Аррениус ва бошқа олимлар ривожлантиридилар.

Демак, ҳар қайси тўқнашув натижасида реакция боради. Чунки икки заррача ўзаро тўқнашганда химиявий реакция содир бўлиши учун бу заррачалар орасидаги масофа электрон булутлар бир-бирини қоплайдиган даражада кичик бўлиши керак. Шу вақтдагина электронларнинг бир моддадан иккинчи моддага ўтиши ёки қайта группаланиши ва натижада янги моддалар ҳосил бўлиши мумкин. Лекин заррачалар бир-бирига бу қадар яқин масофага келишига икки заррачадаги электрон қаватларнинг ўзаро қаршилик кучлари ҳалақит беради. Бу қаршилик кучларини катта энергияга эга бўлган актив заррачалар енга олади. Активмас заррачаларни актив ҳолатга ўтказиш учун энергия талаб қилинади. Активмас заррачаларни актив ҳолатга ўтказиш учун уларга берилиши зарур бўлган қўшимча энергия—айни

реакциянинг активланиш энергияси деб аталади. **Активланиш энергияси ккал/моль** ҳисобида ифодаланади. Унинг сон қиймати актив молекулаларнинг ўртача энергиялари билан дастлабки моддаларнинг ўртача энергия қийматлари орасидаги айирмага тенг.

Масалан, $2\text{HI} \leftarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ реакциянинг активланиш энергияси 44,4 ккал/моль га тенг; $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ реакциянинг активланиш энергияси бўлса 40 ккал/моль дир.

Реакциянинг активланиш энергияси қанчалик катта бўлса, реакция шунча кескин боради.

Активланиш энергияси реакцияда иштирок этадиган моддаларнинг табиатига боғлиқ:

а) агар реакцияда иштирок этаётган икки модда ҳам молекулалардан ташкил топган бўлса, бундай реакция учун активланиш энергияси 20—60 ккал/моль чамасида бўлади;

б) агар реакцияга киришаётган моддаларнинг иккаласи қарама-қарши зарядли ионлар бўлса, активланиш энергияси 0 — 18 ккал/моль бўлади;

в) эркин радикаллар иштирокида борадиган реакцияларда активланиш энергияси 0 = 9 ккал/моль чамасида бўлади.

17-расмда активланиш энергияси графиги билан тасвирланган. Бунда E_1 —системанинг реакциядан аввалги энергия запаси, E_1^* —тўғри реакциянинг активланиш энергияси, E_2 —реакциядан кейинги энергия запаси, E_2^* —тескари реакциянинг активланиш энергияси, $Q = E_1 - E_2$ реакциянинг иссиқлик эффекти, K —активация энергияси ёки «энергетикавий ғов» ни тасвирлайди. Система E_1 дан E_2 га тўғридан-тўғри ўтмайди: бунинг учун у аввал, ўзининг энергия запасини K га қадар етказиши, яъни «энергетикавий ғовни» босиб ўтиши лозим. Бунга эришмоқ учун система иссиқлик, ёруғлик ва энергиянинг бошқа турларини қабул қилиб актив ҳолатга ўтиш керак; чунки фақат актив заррачаларгина «ғовдан ўта олади».

Занжир реакциялар. Валентликлари тўйинмаган актив заррачалар (эркин атом-радикал ва ғайёнланган молекулалар иштирокида кетма-кет бошқилар билан борадиган реакциялар занжир реакциялар деб аталади. Занжир реакцияларда керакли заррачанинг активланиши учун система ёруғлик квантини ёки бошқа нур квантини ютиши лозим; лекин баъзан система ўзининг ички иссиқлик энергияси ҳисобига ҳам активлана олади. Нобель мукофоти лауреати академик Н. Н. Семенов назариясига кўра ҳар қандай занжир реакцияни уч бошқидан иборат деб қараш мумкин: 1) занжирнинг вужудга келиши (ёки «бошланиш реакция»), 2) реакциялар занжири (занжирларнинг давом этиши ва тармоқланиши) ва 3) занжирнинг узилиши. Масалан: водород ва хлордан водород хлорид ҳосил бўлиш реакциясини кўриб чиқамиз. Бу реакция қуйидаги схема билан боради:

Дастлабки реакция: $\text{Cl}_2 + \text{энергия} \rightarrow 2\text{Cl}^*$

Реакциялар занжири: $\text{Cl}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^*$

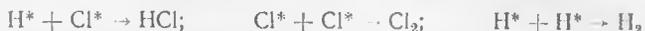
$\text{H}^* + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^*$

$\text{Cl}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^* + \text{HCl}$ ва ҳоказо.

Демак, энг аввал хлор молекуласи энергия таъсирдан иккита актив атомга ажралади, актив хлор атоми водород молекуласи билан реакцияга киришиб, водород хлорид молекуласини ва актив водород атомини ҳосил қилади; бу атом бошқа хлор молекуласи билан реакцияга киришиб яна водород хлорид ва актив хлор атомини ҳосил қилади; бу процесс то занжир узилгунча давом этади. Занжир реакциялар бир неча хусусиятларга эга; чунончи: а) няхоятда оз миқдордаги катализатор ҳам реакцияга кескин таъсир кўрсатади; б) занжир реакция тезлиги идиш диаметрига боғлиқ бўлади: идиш диаметри кичиклашганида реакция тезлиги камайди; в) реакция муҳитга қаттиқ жисм киритилганида реакция секинлашиб кетади; г) занжир реакциялар дарров бошланмай, баъзан бир қадар иккит ўтгач бошланади. Занжир процесс таркибидаги ҳар қайси оддий (элементар)

реакция замқирнинг эвнеси дейилади. Агар замқирнинг бир эвнесида биргина актив заррача ўрнига бошқа битта актив заррача ҳосил бўлса, тармоқланган ва янги замқир реакцияга эга бўламиз. Агар бир актив заррача ўрнига иккита ёки бир неча янги актив заррача бунёдга келса, тармоқланган замқир реакция кетади.

Актив заррачалар бир-бири билан бирикканида (масалан):



реакциялар замқирни узиллиши мумкин. Актив заррачалар деворга урилганида ҳам замқир узиллади.

Замқир реакциялар кенг тарқалган реакциялар жумласига киради. Газларда борадиган ёниш реакциялари, крекинг реакциялари, углеводородларнинг полимерланиш процеслари, портлаш реакциялари зинжир реакциялардир. Атомнинг ички энергиясидан фойдаланишда ҳам замқир реакциялар катта ўрни тутади.

50- §. Катализ. Реакция тезлигини ўзгартирадиган, лекин ўзи реакция натижасида химиявий жиҳатдан ўзгармайдиган модда катализатор деб, реакция тезлигининг катализатор таъсиридан ўзгариши эса катализ деб аталади. Масалан,



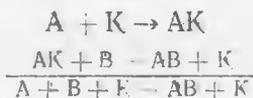
реакцияси жуда оз миқдор $CuSO_4$ таъсиридан кескин равишда тезлашади. Катализатор фақат химиявий жиҳатдан ўзгармайди; аммо унинг физикавий ҳолати ўзгариши мумкин. Кўпинча катализаторнинг таъсири реакция тезлигини оширишдан иборат бўлади. Реакция тезлигини пасайтирадиган моддаларни манфий катализатор ёки ингибиторлар деб юритилади: масалан, сульфит кислота (ва унинг тузлари) эритмасига глицерин, этил спирт ёки қалай (II)-хлорид қўшилса, сульфитнинг ҳаво кислороди таъсиридан оксидланиши кескин пасайиб кетади.

Барча каталитик процесслар гомоген ва гетероген катализга бўлинади. Гомоген катализда реакцияга киришадиган моддалар ҳам, катализатор ҳам бир хил фазада (ё газ ҳолатида, ёки эритмада) бўлади. Гетероген катализда реакцияга киришувчи моддалар ва катализатор бошқа-бошқа фазаларда бўлади. Масалан, CO нинг ёниш реакцияси $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ жуда оз сув буги иштирокида тезлашади; бу реакция газ фазада боради. Бу катализ гомоген катализдир. Аммиак синтези $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ реакциянинг тезлиги темир иштирокида, углеводородларнинг гидрогенланиш реакцияси никель иштирокида тезлашади. Бу ҳолларда биз гетероген катализга эгамиз. Каталитик процессларнинг муҳим хусусиятлари қуйидагилардан иборат: 1) катализатор жуда оз миқдорда бўлганда ҳам реакция тезлигини хийлагина ўзгартиради, 2) катализатор реакцияда иштирок этганида химиявий мувозанатни силжитмайди; лекин у мувозанат ҳолатининг қарор топиш тезлигини оширади, 3) ҳар қайси катализатор маълум бир реакцияни ёки бир неча реакцияларни тезлатади. Сув, платина, никель каби моддалар жуда кўп реакциялар учун катализатор сифатида ишлатилади, 4) катализатор реакциянинг активланиш энергиясини пасайтиради. Масалан, газ фазада $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ реакциясининг активланиш энергияси 58,5 ккал/моль га тенг; катализатор (платина) иш-

тирокида бу реакциянинг активланиш энергияси 32,5 ккал/моль қадар камаяди. Натижада реакция тезлашади, 5) баъзи моддалар катализаторга аралаштирилганида унинг каталитик таъсири кучаяди; бундай моддаларни промоторлар деб аталади. Масалан, аммиак синтезида катализатор сифатида ишлатиладиган темирга ишқорий металл оксидлари қўшилса, темирнинг каталитик таъсири кучаяди, 6) баъзи моддалардан катализаторга озгина қўшилса, унинг каталитик активлиги кескин пасайиб кетади. Бундай моддалар каталитик заҳарлар дейилади.

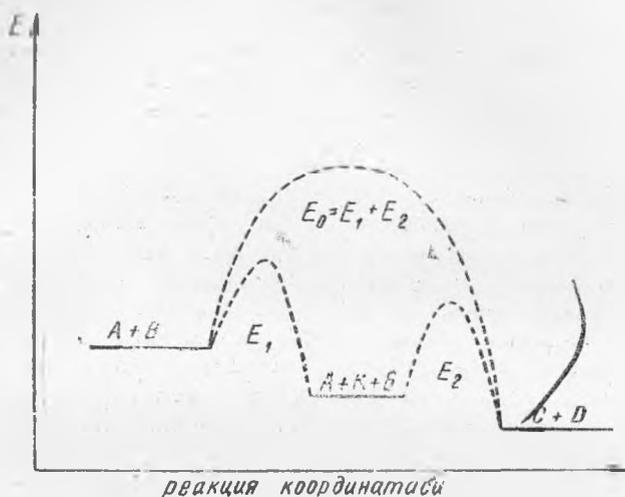
Катализаторни заҳарлаш учун керак бўладиган заҳарнинг миқдори катализаторнинг барча сиртини бир қават молекулалар* билан қоплаш учун керак бўладиган миқдорга қараганда анча кам бўлади. Бу ҳол катализаторнинг ҳамма сирти реакция тезлигини оширишда иштирок этмаслигини ҳамда унинг баъзи қисмларигина актив эканлигини тасдиқлайди. Катализаторнинг бу нуқталари унинг *актив марказлари* дейилади. Каталитик заҳарлар жумласига CO , As , HCN , HgCl_2 , H_2S , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ва бошқалар киради.

Катализ ҳақида назариялар. Катализ ҳодисасини мукамал текшириш кўрсатдики, катализатор иштирокида реакция тезлигининг ортшига асосий сабаб реакция учун керак бўлган активланиш энергиясининг камайишидир. Гомоген катализда катализатор реакция учун олинган моддалар билан бирикиб, реакцияга осон киришадиган оралиқ моддалар ҳосил қилади. Шу сабабли реакциянинг активланиш энергияси пасаяди, чунки оралиқ моддалар ҳосил бўлиши билан борадиган катализ процесси бирин-кетин борадиган бир неча босқичдан иборат бўлади. Ҳар қайси босқичнинг активланиш энергияси умумий процесснинг активланиш энергиясидан кичик бўлади. Бошқача айтганда, реакциянинг «энергетикавий гови» бир неча «говларга» ажралади: реакцияга киришувчи заррачалар кетма-кет «говларни» осонлик билан енгиб ўтади. Демак, катализатор реакция охирида ўз таркиби ва миқдорини ўзгартирмаса ҳам реакциянинг оралиқ босқичларида иштирок этади. $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ реакцияси ўз-ўзича жуда суст бориб, катализатор (K) иштирокида тез кетади. Реакциянинг тезлашишига сабаб реакциянинг оралиқ босқичида катализаторнинг иштирок этишидир:



Бу схема катализаторнинг реакция охирида химиявий жиҳатдан ўзгармай қолишини ва реакция тезлигининг катализатор миқдорига пропорционал эканлигини кўрсатади,

Гетероген катализда реакция учун керакли активланиш энергиясининг пасайишини оралиқ моддалар ҳосил бўлиши ва реакция учун олинган моддаларнинг аввал катализатор сиртига (аслида сиртининг актив марказларига) йиғилиши (адсорбция қилиниши) билан изоҳ этиш мумкин. Гетероген катализда химиявий реакция асосан катализатор сиртида боради. Реакция учун олинган моддалар тар-



17- расм. Активланиш энергияси катализатор иштирокида ўзгаришининг схематик тасвири

кибидаги баъзи атомларга катализатор атомлари таъсир этиши натижасида баъзи боғланишлар узилиши мумкин. Эркин атомлар ҳосил бўлиб, улар реакцияга осонроқ киришади. Натижада реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлиши тезлашади. Бу ҳолда ҳам, оралиқ маҳсулотларнинг тузилиши, таркиби, реакция учун олинган моддалар табиати ва катализатор табиати, катализатор сиртининг қандай эканлиги ва ташқи шароитлар катта аҳамиятга эга.

Катализ халқ ҳўжалигида кенг қўлланилади. Аммиак, сульфат кислота, синтетик ёқилғи, синтетик каучуклар, турли-туман пластик массалар катализаторлар иштирокида ҳосил қилинади.

51- §. Қайтар ва қайтмас реакциялар. Химиявий процессларнинг кўпчилиги икки қарама-қарши йўналишда боради, яъни реакция бошланган вақтида аввал маҳсулотлар ҳосил бўлади; бирмунча вақт ўтганидан кейин бу маҳсулотлар бир-бирига ўзаро таъсир этиб, қисман, дастлабки моддаларга айланади; натижада, реакция олиб борилаётган идишда реакция маҳсулотлари билан бирга дастлабки моддалар аралашмаси ҳосил бўлади. Шу билан бирга фақат бир йўналишда борадиган процесслар ҳам учрайди. Бундай процессларда реакция учун олинган моддаларнинг ҳаммаси батамом реакция маҳсулотларига айланади. Бу кўриб ўтилган биринчи процессларни қайтар процесслар, иккинчиларини эса қайтмас процесслар деб аталади. Демак, икки қарама-қарши йўналишда борадиган процесслар қайтар процесслардир.

Қайтар процесс икки қарама-қарши стрелкалар билан кўрсатилади:



Назарий жиҳатдан олганда ҳар қандай қайтмас процессни ҳам маълум шароитда қайтар тарзда борадиган процесс деб қараш мумкин, лекин амалда фақат бир йўналишда борадиган реакцияларни ҳам учратиш турамуз. Бир йўналишда борадиган реакциялар, маҳсулотлар реакцияи муҳит доирасидан чиқиб кетадиган ҳолларда (газ ажралиб чиққанида, чўкмалар тушганида, амалда диссоциланмайдиган моддалар ҳосил бўлганида) ва дастлабки моддалардан бири ниҳоятда мул миқдорда олиниб, қарама-қарши процесснинг бир йўналишини тамомила бўғиб қўйилган ҳоллардагина юз беради.

Демак, тескари процессни табиий ёки сунъий равишда истисно қилиниши натижасида реакция охирига қадар бора олади. Барий хлорид эритмасига натрий сульфат эритмаси қўйганда барий сульфат чўкмасининг тушиши, натрий карбонат эритмасига хлорид кислота таъсир этганида карбонат ангидрид газнинг ажралиб чиқиши ва бошқалар химиявий қайтмас процесслар учун мисол бўла олади. Барий сульфатнинг чўкиши амалда қайтмас процессдир, чунки BaSO_4 ва оз бўлсада сувда эрийди. Лекин бертоле тузи KClO_3 нинг парчаланиши ёки қўрғошин азид Pb_3N_2 нинг ажралиши одатдаги шароитда мутлақо қайтмас процесслардир.

52- §. Массалар таъсири қонуни ва мувозанат константаси. Газ-симон муҳитда борадиган қайтар реакциялардан бири $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ ни кўриб чиқайлик.

Бу реакцияни ўрганиш учун шиша шарга водород ва йод солиб пишанинг оғзи беркитилгандан кейин, уни қайнаб турган олтингургурт буғига (448°C) тутилган ва ўша ҳолатда қолдирилган.

Бу реакцияда дастлабки вақтда водород ва йод буғларидан водород йодид ҳосил бўлади, чунки бошланғич вақтда водород ва йоднинг миқдори кўп; ammo бу вақтда тескари реакциянинг тезлиги нолга баравар бўлалди, чунки ҳали водород йодид ҳосил бўлгани йўқ. Вақт ўтиши билан водород йодиднинг миқдори ортади ва тескари реакциянинг тезлиги ҳам ортиб боради. Водород билан йоднинг миқдори камайган сари тўғри реакциянинг тезлиги камаяди. Ниҳоят бир неча соатдан кейин шундай бир вақт келадики, иккала реакциянинг тезлиги бир-бирига тенг бўлиб қолади. Шу пайтдан бошлаб, 3 та компонентга эга бўлган реакцияи аралашманинг таркиби ўзгармай қолади. Демак, системада химиявий мувозанат ҳолати қарор топади.

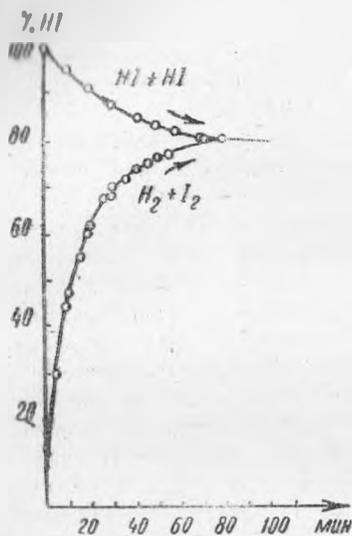
Водород ва йоддан водород йодид ҳосил бўлиш реакциясининг тезлиги v_1 реакция учун олинган моддаларнинг концентрациялари кўнайтмасига пропорционал бўлади:

$$v_1 = \kappa_1[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

бу ерда κ_1 —тўғри реакциянинг тезлик константаси; $[\text{H}_2]$ —водороднинг концентрацияси; $[\text{I}_2]$ —йоднинг концентрацияси.

Водород йодид ҳосил бўлиши билан тескари процесс бошланади; унинг тезлиги v_2 водород йодиднинг концентрациясига пропорционалдир:

$$v_2 = \kappa_2[\text{HI}]^2$$



18-расм. $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HI$ реакциясининг мувозанати

киришмай қолган концентрациялари бўлса, HI нинг мувозанат қарор топганида ҳосил бўлган концентрациясидир).

$$\frac{\kappa_1}{\kappa_2} = K$$

қиймати мувозанат константаси номи билан юритилади. Демак, $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HI$ мувозанатининг константаси:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [J_2]}$$

билан ифодаланади. Бу тенглама айни система учун массалар таъсири қонунини акс эттиради.

Агар системада



тенгламаси билан тасвирланадиган мувозанат ҳолати қарор топса, унинг константаси:

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

тенгламаси билан ифодаланади.

Бу массалар таъсири қонунининг умумий кўриниши бўлиб, қуйидагича таърифланади:

Химиявий мувозанат вақтида реакция маҳсулотлари концентрациялари қўпайтмасининг дастлабки моддалар концентрациялари қўпайтмасига нисбати ўзгармас температурада ўзгармас кэтишликдир.

бу ерда κ_2 —тескари реакциянинг тезлик константаси, $[HI]$ —водород йодид концентрацияси.

Вақт ўтиши билан v_1 камайиб, v_2 ортиб боради; мувозанат вақтида тўғри ва тескари процессларнинг тезликлари тенглашади (18-расм). У ҳолда $v_1 = v_2$ бўлиб, система химиявий мувозанат ҳолатига келади.

Демак, химиявий мувозанатда ҳаракат тўхтамайди, чунки бу ҳолат бир-бирига қарама-қарши бораётган икки процесс тезликларининг бараварлиниш ҳолатидир.

$v_1 = v_2$ бўлса: $\kappa_1[H_2] \cdot [J_2] = \kappa_2[HI]^2$

$$\text{ёки } \frac{\kappa_1}{\kappa_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [J_2]}$$

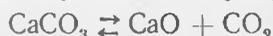
Бу тенгламада $[H_2]$, $[J_2]$ ва $[HI]$ —реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг мувозанат концентрацияси (яъни H_2 ва J_2 нинг реакцияга

K нинг қиймати реакцияга киришувчи моддаларнинг табиатига ва температурага боғлиқ, лекин аралашмадаги моддаларнинг концентрациясига, босимга, бегона қўшимчалар иштирок этиш-этмаслигига боғлиқ эмас. Катализатор фақат мувозанат ҳолатининг қарор топишини тезлатиши мумкин, лекин реакциянинг унумини ошира олмайди.

K нинг қиймати қанчалик катта бўлса, реакция шунчалик кўп унум беради. Шу сабабли K ни билиш химия ва химиявий технология учун ниҳоятда катта аҳамиятга эга.

53-§. Гетероген системаларда бўладиган химиявий мувозанатлар. Бир-биридан сирт чегаралари билан ажралган моддалар системаси гетероген система деб аталади. Гетероген системаларда бўладиган реакцияларнинг мувозанат константаларини кўриб чиқамиз. Гетероген системалардаги химиявий мувозанатлар учун массалар таъсири қонунини татбиқ этишда қўшимча киритишга тўғри келади: суюқ ва қаттиқ фазалардаги моддаларнинг газ фазадаги парциал босимлари ўзгармас қийматга эга бўлади ва бу қийматлар мувозанат константаси қийматига киритилади. Демак, реакцияга киришувчи моддалардан бири ёки бир нечаси мувозанат вақтида суюқ ёки қаттиқ ҳолатда бўлса ва улар бир-бири билан (ҳамда реакциянинг бошқа компонентлари билан) эритмалар ҳосил қилмаса ёки буғланиб кетмаса, бу моддаларнинг концентрацияси ёки парциал буғ босими мувозанат константаси тенгламасига ёзилмайди, чунки уларнинг қийматли мувозанат константаси қийматига киритилади, фақат системадаги газсимон қисмининг парциал босими (ёки эритманинги концентрациясигина) константа тенгламасига ёзилади.

Мисол тариқасида оҳактошнинг (кальций карбонатнинг) парчаланишини кўриб чиқамиз. Оҳактош CaCO_3 берк идишда қиздирилса:



реакция содир бўлиб, мувозанат қарор топади. Агар бу реакция газ фазада гомоген реакция каби содир бўлса эди, унинг мувозанат константаси қуйидаги тенглама билан ифодаланар эди:

$$K = \frac{[\text{CaO}] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad \text{ёки} \quad K = \frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}$$

Лекин гетероген системада CaO ва CaCO_3 буғларининг босими (P_{CaO} , P_{CaCO_3}) айни температурада ўзгармас катталиклар бўлгани учун, уларнинг нисбатини ўзгармас қиймат билан алмаштиришимиз мумкин:

$$P_{\text{CaO}} : P_{\text{CaCO}_3} = K'$$

у вақтда:

$$K' = K \cdot P_{\text{CO}_2}$$

Бундан:

$$P_{\text{CO}_2} = \text{Const};$$

келиб чиқади. $\text{Const} = \frac{K}{K'}$

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, кальций карбонат парчаланганда ҳосил бўлган карбонат ангидридининг босими исталган температурада ўзгармас катталикдир. Бу босим кальций карбонатнинг диссоциация босими ёки буғ босими деб аталади. Унинг қўшимчати фақат температурага боғлиқ, лекин системадаги CaCO_3 ва CaO миқдорига боғлиқ эмас. Иккинчи мисол тариқасида карбонат ангидрид билан чўғ ҳолатидаги кўмир орасидаги реакция:



нинг мувозанатини қараб чиқамиз.

Бу реакциянинг мувозанат константаси ифодасига C нинг концентрацияси ёзилмайди, Демак:

$$K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$
 ёки $K' = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$ бўлади.

54- §. Химиявий мувозанатнинг силжиши. Ташқи муҳитни (босим, температура ва моддалар концентрацияси) ўзгартириш орқали мувозанатда турган системанинг таркибини ўзгартириш—яъни мувозанатни силжитиш мумкин. Мувозанатнинг силжиши 1884 йилда таърифланган умумий қоидага—Ле Шателье принципига бўйсуннади. Ле Шателье принципи қуйидагича таърифланади:

Система химиявий мувозанат ҳолатида турган шароитлардан бири масалан, температура ё босим ёки концентрация ўзгартирилса мувозанат, қилинган ўзгариш таъсирини камайтирувчи реакция томонига силжийди.

Химиявий мувозанатга концентрация, температура ва босим таъсирини Ле Шателье принципи асосида кўриб чиқамиз.

1. Химиявий мувозанатга концентрация ўзгаришининг таъсири.

Химиявий мувозанат ҳолатида турган системадаги моддалардан бирининг концентрацияси оширилса, системада мумкин бўлган реакциялардан шундай реакция кучаядики, у реакция натижасида концентрацияси оширилган модда сарф бўлади.

Масалан:



тенгламаси билан ифодаланадиган мувозанат система берилган бўлса, бу системага қўшимча CO_2 берсак, система CO_2 нинг концентрациясини камайтиришга интилади, яъни химиявий мувозанат ўнг томонга қараб силжийди. Аксинча, агар CO_2 нинг миқдорини камайтирсак, система уни кўпайтиришга интилади, яъни химиявий мувозанат чап томонга қараб силжийди.

2. Температуранинг таъсири. Ле Шателье принципига мувофиқ, агар мувозанатда турган системанинг температураси ўзгарса, температура кўтарилганда системанинг мувозанати иссиқлик ютилиши билан борадиган процесс томонига, температура пасайганда эса иссиқлик чиқадиган процесс томонига силжийди.

Масалан: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + 46$ ккал тенглама билан ифода-ланган мувозанатда турган системани олсак SO_3 нинг ҳосил бўли-ши экзотермик реакция бўлганлиги учун, Ле Шателье принципига мувофиқ, температура оширилганда SO_3 ажралади, яъни мувозанат $2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ реакцияси томонга силжийди; аксинча, темпера-тура пасайтирилганда, SO_3 билан O_2 бирикиб SO_3 ҳосил қилади, яъни мувозанат $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ реакцияси томонга силжийди.

3. Химиявий мувозанатга босимнинг таъсири. Газсимон моддалар иштирок қиладиган ва умуман ҳажм ўзгаради-ган мувозанат системаларда химиявий мувозанат босим ўзгариши билан ўзгаради. Ле Шателье принципига мувофиқ, агар мувозанат ҳолатида турган системанинг босими оширилса, химиявий мувозанат босимни камайтирувчи реакция томонига қараб силжийди; ак-синча босим камайтирилса, мувозанат босимни оширувчи реакция томонига сурилади. Лекин шуни ҳам эсда тутиш керакки, ўзгармас температурада ва реакция олиб борилаётган берк идишда босим ўз-гариши учун, молекулаларнинг умумий сони химиявий реакция на-тижасида ўзгариши лозим.

Масалан, NO ва O_2 дан NO_2 нинг ҳосил бўлиш реакциясини олайлик. Матълумки, юқори температурада, бу ҳол учун қуйидаги мувозанат бўлади:



Икки молекула NO нинг бир молекула O_2 билан бирикиб, икки молекула NO_2 ни ҳосил қилиши тенгламадан кўришиб турибди; бунинг натижасида, молекулаларнинг умумий сони 33,33% камаяди; демак, босим ҳам 33,33% камаяди. Лекин NO_2 ажратилганда мо-лекулаларнинг умумий сони ортгани учун, босим ҳам ортади.

Агар маълум температурада NO , NO_2 ва O_2 дан иборат мувозанат системанинг босимини камайтирсак, химиявий мувозанат босим ортадиган реакция томонига, яъни $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ процесси то-монига сурилади, босимни оширсак, аксинча, мувозанат $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ реакция томонига силжийди; бундан қуйидаги қондани чиқарамиз:

босим орттирилганда мувозанат газнинг кам сондаги молекула-лари ҳосил бўладиган томонга, босим пасайтирилганда эса кўп сондаги молекулалар ҳосил бўлиши томонга силжийди.

Химиявий мувозанат ҳолатига температура, босим ва иштирок қи-лувчи моддалар концентрацияларининг таъсирини ўрганишга асос-ланиб химиявий процесслардан яхши унум олиш учун қандай шар-оит кераклигини аниқлаш мумкин. Агар ихтиёримиздаги реакция-да ҳажм камайса ва иссиқлик ютилса, бундай процесдан максимал унум олиш учун уни юқори температура ва юқори босимда олиб боришга тўғри келади.

Агар процесс иссиқ чиқариш ва ҳажмнинг кичиклашуви билан борса, ундай процесдан юқори унум олиш учун мумкин қадар паст температура ва юқори босимдан фойдаланилади. Ниҳоят, айни процесни қандай шароитда олиб бориш масаласини узил-кесил ҳал

қилишида реакция тезлигига таъсир этадиган факторларни ҳам назарда тутинга туғри келади. Масалан, аммиак синтези



тегири босим (100—1000 атмосфера) 500—550°С да ва катализатор (темир) иштирокида олиб борилади.

VIII боб

СУВ

55-§. Табиатда сув. Сув водород ва кислороддан иборат мураккаб модда бўлиб унинг буғ ҳолатидаги формуласи H_2O дир. Сув таркибида оғирлиги жиҳатидан 11,19% водород ва 88,81% кислород бор. Умуман планетамизда сувнинг миқдори $2 \cdot 10^{18}$ тоннагача етади. Табиатдаги сув тоза эмас; бу сувда доимо эриган ва муаллақ ҳолатда турадиган моддалар учрайди. Сувда учрайдиган моддаларнинг таркиби сувнинг келиб чиқишига боғлиқ. Дарё ва булоқ сувларида асосан кальций ва магний бикарбонатлар бор бўлиб, улар сувнинг «қаттиқлигини» ташкил этади. Сувнинг мг-эқв лар ҳисобидаги умумий қаттиқлиги

$$K = \frac{\text{мг Са}}{20,04} + \frac{\text{мг Mg}}{12,16}$$

формула билан ҳисобланади (бу ерда мг Са ва мг Mg—1 литр сувдаги магний ва кальций ионларнинг миллиграммлар ҳисобидаги миқдори). Қаттиқлиги $4 \frac{\text{мг-эқв}}{\text{л}}$ дан кам бўлган сув юмшоқ сув, қаттиқлиги $4—8 \frac{\text{мг-эқв}}{\text{л}}$ бўлган сув ўртача қаттиқ сув, қаттиқлиги $8—12 \frac{\text{мг-эқв}}{\text{л}}$ бўлган сув қаттиқ сув, қаттиқлиги $12 \frac{\text{мг-эқв}}{\text{л}}$ дан ортиқ бўлган сув эса жуда қаттиқ сув ҳисобланади.

Ер ости сувларида ўша жойнинг тоғ жинсларининг таркиб қисмларига кирувчи моддалар учрайди. Кўпинча минерал сувларда маълум миқдорда темир ва марганец бирикмалари бўлади; минерал сувда бу бирикмалардан кўпроқ бўлса, сув сарғиш-яшил тус ва ёқимсиз мазали бўлади. Минерал сувда азот, кислород ва карбонат ангидрид газлари эриган ҳолда бўлади. Табиий сувларнинг ичида энг тозаси ёмғир, қор, дўл сувлари ҳисобланади. Бу сувларда ҳам чанг, тўзон, атмосферада содир бўладиган электр разрядлар натижасида вужудга келадиган бирикмалар (масалан, аммоний нитрат), атмосферадаги газларнинг бир қисми эриган ҳолда бўлади.

Сувда бошқа моддалар эриган ҳолда бўлганидек сувнинг ўзи ҳам бошқа моддалар таркибида бўлади.

Химиявий бирикмалар таркибида учрайдиган сувлар қуйидагича номланади: 1) конституцион сув; бундай сув химиявий бирикма билан қаттиқ боғланган бўлади; масалан, кальций бикарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ таркибидаги сув конституцион сувдир; 2) кристаллизацион сув; бундай сув химиявий бирикма билан маълум геометрик шешатда бириккан бўлади. Масалан, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ёки магний сульфат $\text{Mg}^{2+} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ таркибидаги сув—кристаллизацион сувдир;

3) гигроскопик сув; баъзи моддалар ҳавода турганида ўз сиртига сувни тортиб намиқиб қолади; ана шундай сувни гигроскопик сув дейилади.

56-§. Сувни тозалаш. Сувдаги муаллақ моддалар ва қисман микроорганизмлар сувни филтрлаш (сузиш) вақтида ажратилади. Бу мақсад учун сувни нағал, қум қаватидан, баъзан эса говак сопақдан филтрланади. Сувни филтрлашдан аввал унга алюминий сульфат қўшиб тиштиради.

Сувдаги микробларни ўлдириш учун сувга оз миқдорда (1 тоннага 1 мг ҳисобида) хлор юборилади. Сўнгра бундай сув водопровод қурурларига берилади. Тоза сув олиш учун водопровод сувини шина, кварц, платина ёки қалайдан ясалган идишларда ҳайдалади; натижада дистилланган сув олинади.

Дистилланган сувда органик моддалар қолши мумкин. Шунинг учун бу сувга калий перманганат эритмаси қўшиб қайта ҳайдаб бидистиллат ҳосил қилинади.

Сувни музлатиш орқали ҳам тозалаш мумкин, чунки дастлаб ҳосил бўлган музни суюқлантириш йўли билан тоза сув олиш мумкин.

Техникада сувни тозалашда ион-алмашиш процесси катта аҳамиятга эга. Ион-алмашишнинг процесси пермутит ва цеолит номли органик бирикмалар, шунингдек, ионитлар ёки зофатитлар номли органик бирикмалар ёрдами билан амалга оширилади. Пермутит— $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ёки $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ таркибли алюмосиликат бўлиб, у каолин, ортоклаз ва сода аралашмасини қиздириб, суюқлантириш натижасида олинади. Пермутит сувга солинса, унинг натрий ионлари сувдаги кальций, магний, темир каби ионлар билан алмашинади, масалан:

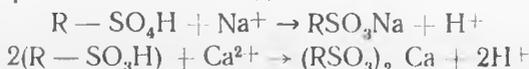


Сувни (асосан сувнинг «қаттиқлигини» ташкил қиладиган кальций, магний ва темир) тузлардан тозалаш учун сув цилиндрик найга жойланган пермутит доналаридан аста-секин ўтказилади. Пермутит ишдан чиққандан кейин у ош тузининг тўйинган эритмаси билан ювилади; бу вақтда кальций ионларининг ўрнини натрий ионлари олади; шу билан пермутитни яна қайтадан ишлатиш мумкин бўлади.

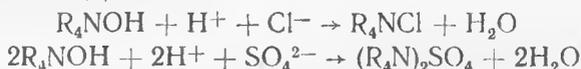
Эндиликда сувни саноатда тозалаш учун пермутитлардан ташқари сунъий полимер моддалар—ионитлар қўлланилмоқда. Ионитлардан фойдаланиб, сувни унда эриган барча тузлардан тозалаш

мумкин. Ионитлар сувда ва бошқа эритувчиларда эримайдиган полимер моддалардир. Улар икки хил бўлади: к а т и о н и т л а р ва а н и о н и т л а р. Катионитлар ўз таркибларидаги катионларни сувдаги бошқа катионларга алмаштира олади. Катионит таркибида углеводород радикал (R) дан ташқари катионлар билан бирика оладиган сульфогруппа ($-\text{SO}_3\text{H}$), карбоксил группа ($-\text{COOH}$) ва бошқа группалар бўлади. Анионитлар таркибида эса углеводород радикал (R) дан ташқари, кислоталар билан бирикиш қобилиятига эга бўлган асос характерли группалар (масалан, amino-группа) бўлади.

Ҳар хил тузлардан (масалан, CaSO_4 , NaCl дан) тозаланиши керак бўлган сувни аввал водород ионлари бўлган катионит қаватидан ўтказилади; бунда катионитнинг водород ионлари кальций ва натрий ионлари билан алмашинади:



Натижада сувдаги металл ионлари катионит билан бирикиб қолади; сувда эса водород ионлар кўпайиб кетади: сув кислота характерига эга бўлиб қолади. Сўнгра бундай сувни анионит жойлашган аппаратдан ўтказилади. Бу ерда сувдаги анионлар ва водород ионлари анионит билан реакцияга киришади-да, сув барча ионлардан тозаланади, масалан:



Катионит ва анионитлар маълум миқдор ионлар билан (масалан 1 г ионит 3 мг-экв ион билан) реакцияга киришганидан кейин тўйиниб қолади ва ўз активлигини йўқотади. Лекин ионитларни қайтадан ишга тушириш қийин эмас. Ишдан чиққан катионитни кислота билан, анионитни—ишқор билан ювиш орқали уларни қайтадан ишга тушириш мумкин.

Энг тоза сув электр токини жуда ёмон ўтказиши (қарийб $0,2 \cdot 10^8$ см·ом қаршиликга эга бўлгани) сабабли, сувнинг тозалик даражасининг ўлчови сифатида сувнинг электр ўтказувчанлигидан фойдаланилади.

57- §. Сувнинг физикавий хоссалари. Сув ҳидсиз ва мазасиз суюқлик; юпқа қават қилиб олинган сув рангсиз, лекин қалин қават сув ҳаво ранглидир, чунки сув спектрнинг қисман қизил нурларини ютади; қизил ранг учун кўк ранг қўшимча ранг бўлганлиги сабабли қалин қаватдаги сув ҳаво ранг тусга эгадир.

Сувнинг $+4^\circ\text{C}$ даги зичлиги 1 г/см^3 га тенг; $+4^\circ\text{C}$ дан юқорида ҳам ундан пастда ҳам сувнинг зичлиги 1 дан паст бўлади. Бу ҳодиса сувнинг зичлик аномалияси деб аталади. Тоза сув 0° да музлаб, 760 мм симоб баландлигига тенг босимда 100°C да қайнайди.

Тоза сувнинг солиштирма иссиқлик сиғими ҳамма суюқ ва қаттиқ моддаларникидан катта бўлиб 1 ккал/г га тенг; демак 1 г сувни 1° иситиш учун бошқа моддаларни иситишда кетадиган иссиқ-

лигга қараганда кўпроқ иссиқлик талаб этилади. Бу сувнинг иккинчи—иссиқлик сиғим аномалиясини ташкил этади.

Бунда тоза сувни эҳтиётлик билан аста-секин совитиб борилса, бундай сув 0° дан пастда ҳам музламаслиги мумкин, бундай «ўта совитилган» сув барқарор ҳолатда бўлмайди; уни силкитилса ёки ичига бирор кристалл ташланса, у дарров музлаб қолади. Сувни— 33°C қадар ўта совитиш мумкин. Шунингдек, газ ва муаллақ моддалардан тозаланган сувни тоза идишда ўта иситиш ҳам мумкин; бундай сувни аста-секин 100° дан юқорироқ температурага қадар иситилганида ҳам у қайнамайди. Ҳозирча сувни $+270^\circ$ га қадар ўта иситиш аниқланди. Ўта иситилган сув ҳам барқарор ҳолатда бўлмайди; сал силкитилса, бундай сув жуда тез кўп буғ ҳосил қилиб қайнайди.

Ўта иситиш ҳодисаси баъзи вақтларда кўнгилсиз воқеаларга сабаб бўлади. Шу сабабли лабораторияларда суюқликнинг ўта иситиш ҳодисасини бартараф қилиш учун қайнатилиши керак бўлган суюқликка юқори томони беркитилган, паст томони очиқ шиша найчалар солинади; найча ичидаги ҳаво аста-секин чиқиб, суюқликнинг бир текисда қайнашига имкон беради.

Сув уч агрегат ҳолатда: 1) муз, 2) сув, 3) буғ ҳолатида бўлади. Сувнинг бир агрегат ҳолатдан иккинчи агрегат ҳолатга ўтиши иссиқлик ютилиши ёки иссиқлик чиқарилиши билан боради. Масалан, 18 г музни 0°C да 18 г сувга айлантириш учун 1,42 ккал иссиқлик керак бўлади. Аксинча, 18 г сув музлаганда ўшанча иссиқлик чиқади. Буни қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:



Агар 18 г сув буғи 100°C да 18 г сув ҳолатига ўтса, 9,7 ккал иссиқлик чиқади:



Аксинча, 18 г сувни 100° да 18 г буғга айлантириш учун 9,7 ккал иссиқлик талаб қилинади.

Муз рангсиз кристалл модда, унинг солиштира оғирлиги $0,92 \text{ г/см}^3$; шунинг учун муз сув юзида сузиб юради. Бу ҳол табиат учун жуда катта аҳамиятга эга. Ер шарининг совуқ ва ўрта иқлимли қисмларидаги сув ҳавзаларининг фақат устки қавати музлайди ва ҳосил бўлган муз ҳавзанинг чуқур қисмларини музлашдан сақлаб туради; шунинг учун муз қавати остидаги сувда ҳаёт йил бўйи давом этади.

Сув доим буғланиб туради. Сув буғининг босими, барча суюқликларнинг буғ босими каби, температурага боғлиқ. Температура ошган сайин сув буғининг босими ҳам ортади.

Сув берк идишда буғланганида икки қарама-қарши процесс содир бўлади; булардан бири—сув молекулаларининг сув сиртидан буғ фазага ўтиши бўлса, иккинчиси, аксинча, молекулаларнинг буғ фазадан сув фазасига ўтишидир. Сув устидаги фазо буғга тўйинганида суюқ ва буғ фаза ўзаро динамик мувазанат ҳолатида

булади, яъни вақт бирлиги ичида сув фазадан буғ фазага ўтадиган молекулалар сон, вақт бирлиги ичида буғ фазадан сув фазага ўтадиган молекулалар сонига тенг бўлади.

Суюқлик билан мувозанат ҳолатида бўлган буғнинг ўзармас температураси босими ўша суюқликнинг тўйинган буғ босими деб аталади.

Суюқликнинг тўйинган буғи босимини ўлчаш учун Торричелли найидан фойдаланилади. Найга пилетка ёрдами билан суюқликни шундай миқдорда киритиладики, суюқлик най ичида буғланиб, унинг бир қисми симоб устида ортиб қолсин. Суюқлик буғланганида найдаги симобнинг сатҳи пасаяди.

Симоб сатҳи пасайишининг миллиметр ҳисобидаги сон қиймати суюқликнинг айнаи температурасидаги тўйинган буғ босимига тенгдир, 8-жадвалда сув буғининг 0° дан 374,15°С гача (яъни сувнинг критик температурасигача) қийматлари келтирилган.

Сув буғининг босими

8-жадвал

Температура	0°	25°	50°	75°	100°	150°	200°	250°	300°	374,15°
Буғ босими мм симоб ба- ландлиги ҳи- собида	4,579	23,8	91,51	289,1	760	3570,5	11659	29818	64433	171494 ёки 225,65 атм.

Агар абсциссалар ўқига температуран, ординаталар ўқига буғ босимини қўйсақ, сувнинг ҳолат диаграммаси ҳосил бўлади.

Буғ босимининг диаграммасига асосланиб, суюқликнинг қайнаш температураси қуйидагича таърифланади: *суюқликнинг буғ босими атмосфера босимига тенг бўлса, суюқлик шу температурада қайнайд.* Суюқликнинг бу температурада қайнаш температураси деб аталади. Суюқликнинг қайнаш температураси билан ташқи босим орасида боғланиш бор: ташқи босим ортганда суюқликнинг қайнаш температураси ортади.

Суюқлик буғ босимининг температура билан ортиши маълум чегарага қадар—унинг критик температурасигача давом этади. Критик температурада суюқлик билан буғ орасида тафовут қолмайди. Критик температурадан юқори температурада ҳар қанча катта босимда ҳам модда суюқлик ҳолатига айланмайди.

Сувнинг критик температураси 374,15°С га тенг; сув буғининг ана шу температурадаги босими, яъни унинг критик босими 225,65 атмосферага тенг. Ана шу шароитда 1 г-моль сув буғининг ҳажми, яъни сувнинг критик ҳажми 55,4 см³ га тенг.

Маълум температура ва босимда сув бир агрегат ҳолатдан бошқа агрегат ҳолатга бевосита ўтиши мумкин. Умуман, ҳар қайси модда фазалараро қуйидаги уч мувозанат ҳолатда бўлади:

суюқлик ⇌ буғ; қаттиқ жисм ⇌ суюқлик; қаттиқ жисм ⇌ буғ.

Худди бошиқа қаттиқ жисмлар каби, муз ҳам ҳар қандай температураи ўзининг тўйинган буғ босимиға эга. 9-жадвалда музнинг на ўта совиган сувнинг буғ босимлари қийматлари келтирилган.

9-жадвал

Температура °С ҳисобида	0°	-2	-4	-8	-10
Муз совитилган сувнинг буғ босими, симоб устуни баландлиги мм лар ҳисобида	4,6	3,995	3,450	2,973	2,190
Музнинг буғ босими, симоб устуни баландлиги мм ҳисобида	4,6	3,915	3,320	2,808	1,997

Бу жадвалдан кўрамизки, музнинг буғланиши сувнинг буғланишиға қараганда анча сустроқ бўлади; лекин 0° даги музнинг буғ босими сувнинг буғ босмиға (4,6 мм га) тенгдир.

Муз 1 *атм* босимида 0° да суюқланади; сув эса 1 *атм* босимида, 0° да музлайди; босим 615 *атм* га етса, муз -5°С да суюқланади, чунки сув муз мувозанат системадаги музнинг ҳажми сувнинг ҳажмидан катта; шу сабабли, босимнинг ортиши Ле Шателье принципини мувофиқ, мувозанатни чапга, яъни сув ҳосил бўлиш тарафига силжитилади. Босим 132 атмосфера ортганда музнинг суюқланиш температураси 1° пасаяди.

Лекин босим 2000 атмосферадан ошгач, музнинг суюқланиш температураси орта боради. Масалан, 20760 *атм* босимда ҳосил бўлган муз +76°С да суюқланади.

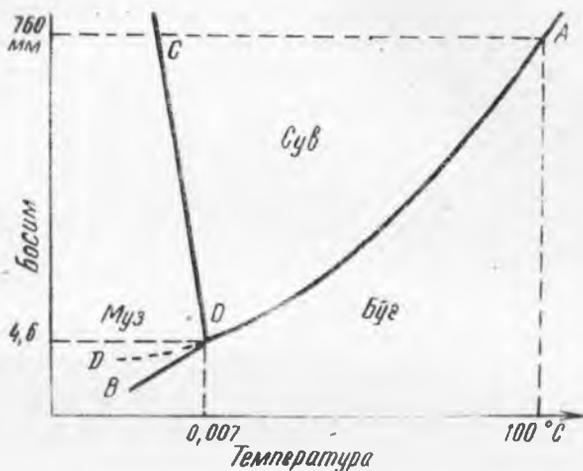
Сув, буғ, муздан либорат мувозанат ҳолатдаги система — гетероген система учун мисол бўла олади. Бу ерда сув — суюқ фазани, муз — қаттиқ фазани ва буғ — газсимон фазани ташкил этади.

Гетероген системада у ёки бу фазанинг мавжуд бўла оладигэн шароитини аниқлаш учун унинг ҳолат диаграммасини тузиш керак.

Бундай диаграмма тузиш учун турли температураларда сувнинг ва музнинг буғ босими жадвалларидан, шунингдек, турли босимларда музнинг суюқланиш температураси ўзгарипидан фойдаланилади.

Абсциссалар ўқиға температура, ординаталар ўқиға — сув буғи босими қўйилиб, 19-расмдаги диаграмма олинган. Бу диаграммадаги *OA* чизигиға тўғри келадиган босим ва температураларда икки фазани сув ҳамда буғ ўзаро мувозанатда туради. Бу чизикдан юқориди ётувин босим ва температураларда сув суюқ ҳолатда бўлади. *OA* чизигидан паст нуқталарға тўғри келадиган босим ва температураларда сув фақат буғ ҳолатидагина мавжуд бўла олади. Бундан кўриниб турадики, босим *OA* чизигидан пастроқ камайтирилса, ҳамма сув буғға айланиб кетади; агар босим *OA* чизигидан баландроқ кўтарилса, буғнинг ҳаммаси сувға айланади.

OB чизиги муз буғи босимининг температура ўзгариши билан ўзгаришини кўрсатади.



19- расм. Сувнинг агрегат ҳолатлари диаграммаси

ОВ чизигининг устидаги нуқталарга тўғри келадиган босим ва температураларда муз, бу чизиқнинг тагидаги нуқталарга тўғри келадиган босим ва температураларда эса буг бўлади. ОВ чизигига тўғри келадиган босим ва температуралардагина муз билан буг мувозанатда туради.

О нуқтасида ОВ чизиги ва ОА чизиги бир-бири билан кесишади. Бу ерда уч фаза ўзаро мувозанатда туради.

Бу ҳолда система буг—сув—муз биргина босимда (4,6 мм да) ва фақат битта температурада (0,0075° да) бир-бири билан бирга мавжуд бўла олади. Агар температура оширилса, муз суюқланиб кетади; агар температура пасайтирилса, сув музлаб қолади. Агар босим оширилса, буг конденсатланади. Демак, биргина босим ва биргина температурада сув—муз—буг бирга мавжуд бўла олади.

ОС чизиги музнинг эриш температурасининг босим ўзгариши билан ўзгаришини кўрсатади. Бу чизиқда босим ВОА чизигидаги босимларга қараганда ортиқ бўлгани учун, унга тўғри келадиган шароитда бугнинг бўлиши мумкин эмас. Босим ортиши билан музнинг суюқланиш температураси пасаяди. Бу Ле Шателье принцигига тўғри келади, чунки сувнинг ҳажми музнинг ҳажмига қараганда кичикдир. Шунинг учун босим кўпайганда муз суюқланиши лозим. ОС чизигида икки фаза: сув ҳам муз бор.

Пунктир билан чизилган ОД чизиги ОА чизигининг давоми бўлиб ўта совитилган сувнинг буг босимини кўрсатади.

ОВ чизигининг пастки чегараси, назарий жиҳатдан қараганда абсолют нолгача давом этиши керак; ОА чизиги эса 374,15° гача давом этади. Бу температурада сув бугининг босими 225,65 атмосферга етади; ОС чизигининг охири нуқтасини топиш мақсадида, Тамман ва Бриджмен томонидан олиб борилган текширишлар яна

Б ял муз борлигини кўрсатди. Улар II, III, V ва VI музлар деб белгиланди. IV музнинг борлиги исботланмаган. Бу музларнинг солиштирма оғирлиги 1 дан ортиқ бўлади. Масалан, VI муз 20760 атмосфера босимида ҳосил бўлади. Бу муз +76° да эрийди. Биз уни иссиқ муз дейишимиз мумкин. Муз VII ҳам кашф этилган; унинг 39000 атм босимдаги суюқланиш температураси +192°C ва солиштирма оғирлиги 1,5 г/см³.

58-§. Сувнинг химиявий хоссалари. 1. Икки ҳажм водород билан бир ҳажм кислород реакцияга киришганида жуда кўп иссиқлик чиқади; «қалдиरोқ газ» деб аталган бу аралашма портлатилганда температура 3000° дан ортиб кетади; лекин бу реакция амалга оширилиши учун аралашмани 550°C гача қиздириш керак (уй температурасида бу реакция жуда суст боради; аралашманинг 15—17 проценти фақат 54 миллиард йилдагина реакцияга киришади).

2. Сув молекулалари ниҳоятда кўп миқдорда иссиқлик чиқиши билан ҳосил бўлганлиги сабабли сув, иссиқга жуда чидамлидир. Сув буги 1000° дан юқори температурада ниҳоятда оз даражада водород ва кислородга ажралади, бунинг сувнинг термик диссоциацияси деб юритилади ва қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



Температура кўтарилганда мувозанат ўнга силжийди. 2000°C да сувнинг термик парчаланиши 1,8% га, 3092°C да 13% га, 5000°C да 100% га етади.

Демак, сув ниҳоятда барқарор моддадир. Сув атомар кислород билан бирикиб, водород пероксид ҳосил қилади:



Сув газ ҳолидаги фтор билан реакцияга киришганида атом ҳолидаги кислород ажралиб чиқади:



Сув хлор билан ҳам реакцияга киришади:



Чўғ ҳолидаги кўмир орқали сув буги ўтказилганида СО билан Н₂нинг аралашмаси ҳосил бўлади:



Сув фақат металлмаслар билан эмас, металллар билан ҳам реакцияга кириша олади. Масалан, ишқорий (ишқорий-ер) металллар сувни уй температурасида парчалайди:



Ишқорий металлларнинг гидридлари ҳам сув билан реакцияга киришганда водород ажралиб чиқади, масалан:



Магний на рух 100°C дан юқори температурадагина сув билан реакцияга киришади.

Чугланган темир фақат сув буғи билан реакцияга киришади:



Асл металллар (олтин, платина, кумуш) ва симоб сув билан реакцияга киришмайди.

Сув фақат оддий моддалар билан эмас, металлларнинг ва металл эмасларнинг оксидлари билан ҳам реакцияга киришиб, асослар ва кислоталар ҳосил қилади; масалан:



3. Баъзи мураккаб, оддий моддаларнинг молекулалари маълум миқдор сув молекулалари билан бирикиб, уларни ўзи билан бирга ушлаб туради. Масалан, оқ рангли сувсиз мис сульфат CuSO_4 сувга солинса кўк рангга айланади, чунки бу вақтда CuSO_4 нинг ҳар қайси молекуласи 5 тадан сув молекулалари билан қўшилиб, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ таркибли бирикма (тўтиёй) ҳосил қилади. Ўз таркибида ана шундай «кристаллизацион» суви бўлган моддалар кристалл гидратлар (ёки тўғридан-тўғри гидратлар) деб аталади.

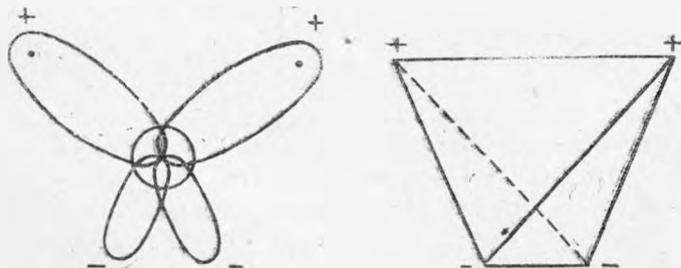
Баъзи гидратлар ўзларининг кристаллизацион сувларини ҳавода йўқотади; улар натижада нурайди, яъни кристаллик шаклини йўқотади; баъзи моддалар ҳаводан ўзига сувни тортиб, аниқ таркибли гидратларга айланади; баъзи моддалар ҳаводан намни, шу қадар кўп тортиб оладики, бу сув буғи конденсатланиб, шу модда билан тўйинган эритма ҳосил қилади; бу ҳодисани, аини модданинг ҳавода ёйилиб кетиши деб аталади. Ҳавода ёйилиб кетадиган моддалар гигроскопик моддалар жумласига киради.

4. Жуда кўп ўз-ўзича борадиган реакцияларда сув буғи катализаторлик вазифасини ўтайди.

5. Сув жуда кўп тузлар билан реакцияга киришиб, кислоталар ва асослар ҳосил қилади («гидролиз»).

6. Сув кутбли модда бўлганлиги учун жуда яхши эритувчидир.

59- § Сув ва музнинг тузилиши. Сув молекуласи электрон булутининг тузилиши 20-расмда келтирилган. Сув поляр модда; унинг



20- расм. Сув молекуласи электрон булутининг тузилиши

дишоль momenti $1,84 \cdot 10^{-16}$ электростатик бирликка тенг. Сув молекуласида кислород валентликлари орасидаги бурчак 105° га, кислород атоми билан водород атоми орасидаги (O—H) —масофа $0,96\text{Å}$; водород атомлари орасидаги (H—H) масофа $1,62\text{Å}$; муз молекуласида кислород валентликлари орасидаги бурчак $109,5^\circ$ га тенг. Музнинг тузилишида молекулалараро масофа $2,76\text{Å}$ га тенг. Шунга асосланиб муз молекуласининг радиуси $1,38\text{Å}$ деб қабул қилинган.

Муз шундай тузилганки, унинг таркибидаги ҳар қайси молекулаши бошқа тўртта молекула қуршаб олади; демак, муз тузилишида сув молекуласининг координацион сони 4 га тенг; бу молекулалар водород боғланишлар воситаси билан ўзаро боғланади. Шундай қилиб муз тетраэдр тузилишига эга бўлиб, музда молекулалар (сувдагига қараганда) анча сийрак жойланган. Музнинг ана шундай тузилиши суюқ сувда ҳам асосан сақланиб қолади; бироқ суюқланганида молекулалараро масофа катталашади; температура ошганида сув молекулаларининг координацион сони ҳам ортади; бунинг натижасида заррачалар зичроқ жойлаша бошлайди. Шунинг учун сувнинг солишгирма оғирлиги музникидан каттароқдир.

Шу вақтга қадар сув H_2O ва турли даражадаги асоциатлар — $(\text{H}_2\text{O})_3$, $(\text{H}_2\text{O})_4$, $(\text{H}_2\text{O})_2$ лар аралашмасидан иборат деб тахмин қилинар эди. Лекин кейинги йилларда олиб борилган рентгенографик ва бошқа хил текширишлар сувда, асосан музнинг водород боғланиши тузилиши сақланиб қолишини кўрсатди.

60- §. Оғир сув. Дейтерийнинг кислород билан бирикмаси. D_2O ни оғир сув деб аталади. Одатдаги сувда озгина микдорда оғир сув борлиги сабабли, одатдаги сувни электролиз қилганда биринчи навбатда «енгил сув» парчаланаяди; оғири парчаланмайди; оғир сувнинг нисбий микдори ортиб боради. D_2O молекулаларига боғ ана шу сувни фракцион ҳайдан бўли билан деярлик тоза оғир сув олиш мумкин. 10-жадвалда одатдаги сув билан оғир сувнинг физикавий хоссалари келтирилган.

10-жадвал

Сув	Молекулар оғирлиги	индекс (D_2O)	Мушун температурае	Қайши температурае	Қайси температурада энг катта ичликка эга
Оғир сув	20	1,1059	+3,82°	101,42°	+11,6°
Одатдаги сув	18	0,9982	0°	100°	+4°

Ўзлар оғир сувда енгил сувдагига қараганда озроқ эрийди. Оғир сув суст нейтронларни ўзига ютиши сабабли ядро установка-ларда ишлатилади.

Оғир сувда кўчилик реакциялар суст боради. Оғир сувнинг биологик хоссалари ҳам енгил сувникидан фарқ қилади.

ЭРИТМАЛАР

61-§. Эритмалар ҳақида умумий тушунчалар. *Икки ёки бир неча компонентдан иборат қаттиқ ёки суюқ гомоген система эритма деб аталади.*

Ўз агрегат ҳолатини эритмага ўтказадиган модда эритувчи ҳисобланади. Эритма бир жинсли система бўлгани учун микроскоп ва кўз билан эритма ичидаги эритувчи ва эриган модда заррачаларини ажратиб бўлмайди. Эритманинг таркибини ўзгартириш мумкин. Масалан, сульфат кислота ёки нитрат кислотани сув билан ҳар қандай нисбатда аралаштириш мумкин. Сульфат кислотанинг сувда эриши ҳеч қандай чегарага эга эмас. Спирт ҳам сувда шундай эрийди.

Моддалар чегарасиз эриганида эритмада эриган модданинг процент миқдори 0% дан то 100% гача бўлади. Бундай ҳолларда эрувчи ва эритувчи орасидаги айирма йўқолади: булардан истаганимизни эритувчи деб қабул қилишимиз мумкин.

Лекин жуда кўпчилик моддалар айни температурада маълум чегарага қадар эрийди. Масалан, уй температурасида ош тузининг сувдаги эритмасида NaCl нинг миқдори ҳеч қачон 26,48% дан ортмайди.

Эритмалар таркибининг ўзгарувчанлиги уларни механик аралашмаларга яқин деб қарашга йўл беради. Лекин уларнинг бир жинслилиги ва кўп ҳолларда эрувчанликнинг маълум чегарадан ошмаслиги эритмаларни химиявий бирикмаларга яқинлаштиради. Шундай қилиб, *эритма механик аралашма билан химиявий бирикма орасидаги оралиқ ҳолатни эгаллайди.*

Эритмаларнинг физикавий хоссалари (масалан, қайнаш температураси) эриган модда миқдори ортуви билан ўзгаради. Кўпинча эритма ҳосил бўлганида ҳажмий ва энергетикавий ўзгаришлар юз беради.

Кўпчилик моддалар эритмаларининг химиявий хоссалари эритмада эрувчи модда миқдори ортиши билан кам ўзгаради. Эритмалар тирик ва жонсиз табиатда, илм ва техникада катта роль ўйнайди. Ҳайвон ва ўсимлик организмидagi физиологик процесслар, табиатда чуқинди жинсларнинг ҳосил бўлиши, кўпчилик sanoat процесслари (масалан, ишқорларнинг олиниши) асосан эритмаларда содир бўлади.

62-§. Эритмаларнинг концентрацияси. *Эритманинг ёки эритувчининг маълум оғирлик миқдорида ёки маълум ҳажмида эриган модда миқдори эритманинг концентрацияси деб аталади.*

Эритманинг концентрациясини бир неча усулда ифодалаш мумкин.

1. Эриган модда миқдори эритманинг умумий миқдорига нисбатини процент ҳисобида ифодаланади.

Эритма концентрациясини процент билан ифодалаш учун 100 эритмада бўлган эрувчи модда миқдори ҳисобланади:

$$\% C = \frac{a \cdot 100\%}{a + e}$$

бу ерда $\%C$ — эритманинг оғирлик проценти, a — эриган модданинг оғирлиги, e — эритувчининг оғирлиги.

Эритма концентрациясини моль-процентлар билан ифодалаш учун 100 моль эритмада бўлган эрувчи модданинг моллари сони ҳисобланади:

$$\% C_m = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot 100$$

бу ерда $\%C_m$ — эритманинг моль-проценти, n_2 — эриган модданинг грамм-молекулалари сони:

$$n_2 = \frac{g_2}{M_2}$$

(бу ерда g_2 — эриган модда оғирлиги, M_2 — унинг молекуляр оғирлиги), n_1 — эритувчининг грамм-молекулалари сони $n_1 = \frac{g_1}{M_1}$

(бу ерда ҳам g_1 — эритувчининг оғирлиги, M_1 эритувчининг молекуляр оғирлиги).

Моль-процентлар билан бир қаторда моль қисмлар ҳам ишлатилади:

$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ — эриган модданинг моль қисми бўлиб, $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ эритувчининг моль қисмидир. Уларнинг йиғиндиси доим 1 га тенг:

$$N_1 + N_2 = 1$$

2. Эритманинг концентрацияси эриган модданинг 1 литр эритмадаги моллар сони билан ифодаланади.

Агар 1 л эритмада 1 моль эрувчи модда бўлса, бундай эритма моляр эритма деб аталади ва M билан белгиланади. Агар 1 л эритмада 0,1 моль эрувчи бўлса, децимоляр эритма дейилади (0,1 M). Эритманинг молярлиги температура ўзгариши билан ўзгаради.

3. Эритманинг концентрациясини эриган модданинг 1 литр эритмадаги 1 грамм-эквивалентлари сони билан ифодаланади. Бундай эритмалар нормал эритмалар деб аталади.

Ўзаро реакцияга киришаётган моддаларнинг нормал концентрациялари ўзаро тенг бўлса, бу эритмалар ўзаро қолдиқсиз реакцияга киришади. Нормал концентрациялари бир-бириникига тенг бўлмаган эритмаларнинг қолдиқсиз реакцияга киришадиган ҳажмлари уларнинг нормалликларига тескари пропорционал бўлади:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{H_2}{H_1}$$

бу ерда H_1 — узаро реакцияга киришаётган эритмалардан бирининг нормаллиги, H_2 — иккинчисининг нормаллиги, V_1 — биринчи эритманинг ҳажми, V_2 — иккинчи эритманинг ҳажми. Юқорида келтирилган формула *титрлаш формуласидир*. Бу формула аналитик химияда кўп қўлланилади.

Эритманинг 1 миллилитрида бўлган эрувчи модданинг оғирлик миқдори титр деб аталади. Титр билан нормаллик орасида қуйидагича тенглама мавжуд:

$$\text{титр} = \frac{э \cdot n}{1000}$$

бу ерда $э$ — эриган модданинг грамм-эквиваленти, n — нормаллиги.

Мисол. Солиштирма оғирлиги $1,19 \text{ г/см}^3$ бўлган 38% ли HCl эримасининг титри топилин.

Еч иш. Бунинг учун қуйидаги ҳисоблашни ўтказамиз:

Ловал эритманинг нормаллиги топилади, буни топиш учун: $\frac{1190-100}{x-38}$ писбатдан

$$x = \frac{38 \cdot 1190}{100} = 450,22 \text{ г HCl. Бу сонни } 36,5 \text{ га бўламиз.}$$

$$\text{Сўнгра титрни ҳисоблаймиз: } \text{титр} = \frac{э \cdot n}{1000} = \frac{450,2}{36,5} \cdot \frac{36,5}{1000} = 0,45 \text{ г}$$

4. Эритманинг концентрацияси моляль сонлар билан ҳам ифодаланади.

Агар 1000 г эритувчида 1 грамм-молекула модда эриган бўлса, бундай эритма 1 моляль эритма деб аталади.

5) Агар эрувчи модданинг миқдори ўзгармай қолса, эритманинг концентрацияси сольват сонлар билан ифодаланади. Эритманинг сольват сонини топиш учун эритувчининг моллари сонини эрувчининг моллари сонига бўлиш керак. Масалан, агар 1000 г сувда 10 моль бирор модда эриган бўлса, эритманинг сольват сони:

$$\frac{55,56}{10} = 5,556 \text{ га тенг бўлади.}$$

63- §. Тўйинган эритма. Қаттиқ модда эритувчига туширилганда унинг ионлари ёки молекулалари эритувчи молекулаларининг қутбларига тортилиши натижасида эриш процесси бошланади. Эриш вақтида эриш процессига қарши кристалланиш процесси ҳам содир бўлади. Эритмага ўтган заррачалар қаттиқ жисм сирти билан учрашганда қаттиқ жисмга тортилиб, қайтадан кристалланади. Демак бу ерда икки қарама-қарши процесс боради. Дастлаб, эриш процесси тез боради, эритмада заррачаларнинг сони кўпайгандан кейин, кристалланиш процесси тезлашади. Маълум вақт ўтгандан кейин иккала процесс тезликлари бир-бирига барабар бўлиб қолади, яъни бир секундда неча молекула эритмага ўтса, шунча молекула қайтадан кристалланади. У вақтда эриган модда билан эримай қолган модда орасида динамик мувозанат қарор топади, эритма тўйинади. Шундай қилиб, эримай қолган модда билан чексиз узоқ вақт бирга мавжуд бўла оладиган, яъни мувозанатда турадиган эритма тўйинган эритма деб аталади.

64-§. Эрвчанлик. Модданинг бирор эритувчида эрий олиш хусусияти шу модданинг эрувчанлиги деб аталади. Моддаларнинг эрувчанлиги (яъни тўйинган эритмасининг концентрацияси) эрувчи модданинг ва эритувчининг табиатига ҳамда температура ва босимга боғлиқ.

Айни модданинг маълум температурада 100 г эритувчида эриб тўйинган эритма ҳосил қиладиган оғирлик миқдори унинг эрувчанлик коэффициентини (ёки эрувчанлиги) деб аталади.

Баъзи моддаларнинг 100 г сувда 20°C даги эрувчанлиги қуйида келтирилган.

Модда	Эрувчанлик
$C_6H_{12}O_6$	200 г
NaCl	35 г
H_3BO_3	5 г
$CaCO_3$	0,0013 г
AgJ	0,00000013 г

Назарий жиҳатдан олганда мутлақо эримайдиган моддалар бўлмайди. Ҳатто олтин ва кумуш ҳам жуда оз даражада бўлса ҳам сувда эрийд.

Газларнинг суюқликларда эрувчанлиги Генри қонуни билан ифодаланadi. Бу қонунга мувофиқ *ўзгармас температурада маълум ҳажм суюқликда эриган газнинг оғирлик миқдори шу газнинг босимига тўғри пропорционал бўлади:*

$$m = k \cdot P$$

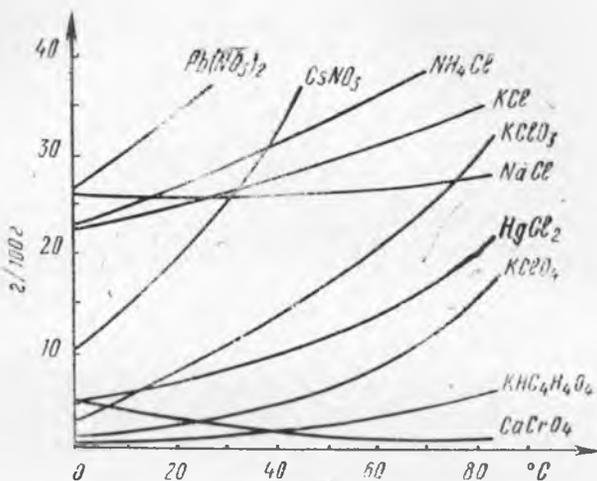
бу ерда m — маълум ҳажмдаги суюқликда эриган газнинг оғирлик миқдори; P — газ босими, k — пропорционаллик коэффициентини. Масалан, 1 атм босимда, 0° да, 1 л сувда, 0,0654 г кислород эриша, ўша температурада, 2 атм босимда 0,1308 г кислород эрийд. Босим ортган сари газ зичлиги ҳам ортиши сабабли 0,1308 г кислороднинг 2 атм даги ҳажми 0,0654 г, кислороднинг 1 атм даги ҳажмига барабар бўлади. Демак, Генри қонунига мувофиқ, маълум ҳажмдаги суюқликда эриган газнинг ҳажми босимга боғлиқ эмас.

Газлар аралашмаси эритилганда ҳар қайси газ мустақил равишда эрийд, яъни бир газнинг эришига аралашмадаги бошқа газлар *ич қандай ҳалал бермайди, эриш газнинг порциял босимигагина пропорционал бўлади* (Генри-Дальтон қонуни).

Генри ва Генри-Дальтон қонунларига суюқлик билан химиявий реакцияга киришмайдиган газларгина (паст босимда) бўйсунади.

1 л эритувчида t^0 да ва P босимда эрий оладиган газ ҳажми газнинг эрувчанлик коэффициентини дейилади. 0°C да 1 л сувда 0,049 л O_2 эрийд. Босим 4 атм га кўтарилганида ҳам 1 л сувда 0,049 л O_2 эрийверади, лекин газнинг оғирлик миқдори, энди 4 марта ортиқ бўлади.

Температура кўтарилганида газнинг суюқликда эрувчанлиги камай боради, чунки газнинг суюқликда эриши кўпинча иссиқлик чиқарини билан боради.



21-расм. Баъзи моддаларнинг сувда эрувчанлик диаграммаси

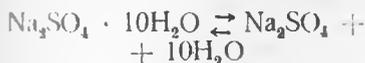
Суюқликларнинг суяқликларда эришида уч ҳол бўлиши мумкин: 1) Суяқликлар ўзаро исталган нисбатда аралашади (масалан, сув билан спирт); 2) суяқликлар ўзаро маълум чегарадагина аралашади (масалан, сув билан фенол); 3) суяқликлар ўзаро аралашмайди (масалан, сув билан симоб).

Суяқликнинг суяқликда эриши температура ортиши билан ортади, лекин босим ўзгарганда кам ўзгаради. Эриш ниҳоятда катта (1000 атмосфера чамасида) босим қўлланилганидагина кўпая бошлайди.

Қаттиқ жисмнинг суяқликда эрувчанлиги ўзгармас босимда температура ортиши билан ортади. Лекин қаттиқ модда эриганида иссиқлик чиқса, бу модданинг эрувчанлиги температура ортиши билан камаяди. 21-расмда баъзи тузларнинг эрувчанлик диаграммалари келтирилган; абсциссалар ўқиға температура, ординаталар ўқиға 100 г сувда эриган модда миқдори қўйилган. Диаграмманинг чизигида ётувчи ҳар қайси нуқта тўйинган эритма концентрациясини, чизиқ тепасидаги соҳа ўта тўйинган эритмалар соҳасини, чизиқнинг тагидаги соҳа тўйинмаган эритмалар соҳасини кўрсатади. Тўйинган эритма эҳтиётлик билан совитилганида ўта тўйинган эритма ҳосил бўлиши мумкин, лекин ўта тўйинган эритма барқарор система эмас. Агар ўта тўйинган эритмага эрувчи модданинг кичкина кристалли киритилар экан, система тўйинган эритмага айланиб кетиб, эриган модданинг ортиқча миқдори эритмадан ажралиб чиқади.

Баъзи ҳолларда биз эрувчанлик диаграммасида чизиқнинг синишини кузатамиз. Масалан, натрий сульфат тузининг эрувчанлик

диаграммаси чизиги $32,38^{\circ}\text{C}$ да сиқида. Бу температурада қуйидаги мувозанат қарор топади:



Агар биз эритмани $32,38^{\circ}\text{C}$ дан паст температурада буглантсак, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ таркибли кристаллогидрат ҳосил бўлади; лекин $32,38^{\circ}\text{C}$ дан юқори температурада буглантсак, Na_2SO_4 кристалларига эга бўламиз (22-расм).

Шундай қилиб, эрувчанлик диаграммасини ўрганиш орқали эритмада бораётган химиявий жараёнлар ҳақида тўғри хулоса чиқариш мумкин.

Қаттиқ жисмнинг суюқликда эрувчанлигига босим ниҳоятда кам таъсир кўрсатади. Лекин ниҳоятда катта босим эрувчанликни ўзгартириб юборади. Масалан, унинг атмосфера босимда NH_4NO_3 нинг сувда эрувчанлиги қарийб икки марта камаяди.

65-§. Моддаларнинг эриш иссиқлиги. Баъзи моддалар эриганда иссиқлик ютилади ёки иссиқлик ажралиб чиқади. Модда эриш вақтида қаттиқ модданинг кристалл ши жараси бузилиб, модда заррачалари эритмада текис тарқалади. Бу процесс вақтида иссиқлик ютилади. Модда эриган вақтда унинг заррачалари эритмада соъланганади, яъни эритувчи молекуллари билан бирикади; бу ҳолда иссиқлик ажралиб чиқади. Демак, эриш иссиқлиги икки қисмдан иборат бўлиб, булардан бири соъланганиш иссиқлиги, иккинчиси эса модданинг қаттиқ, суюқ ва таъсирчан ҳолатдан эритма ҳолатига ўтиш иссиқлигидир.

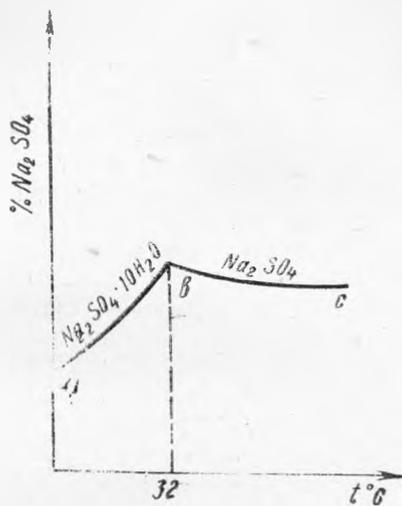
Моддаларнинг эриш иссиқлиги эритувчининг миқдорига ҳам боғлиқ. Агар эритувчининг кўп миқдорда олинса, модданинг эриш иссиқлиги ўзгармас қийматга эга бўлади.

Бир моль модда эришида ютиладиган (ёки ажралиб чиқадиган) иссиқлик миқдори бу модданинг эриш иссиқлиги деб аталади.

Агар модда соъланганиш унинг эриш иссиқлиги манфий қийматга эга бўлади. Агар соъланганиш кучли бўлса, иссиқлик чиқади. 11-жадвалда баъзи моддаларнинг эриш иссиқликлари кўрсатилган.

11-жадвал

Модданинг формуласи	Эриш иссиқлиги ккал/моль ҳисобида
KNO_3	- 8,52
NaNO_3	- 6,32
H_2SO_4	+17,75
KOH	+13,29
Na_2CO_3	+ 6
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-16



22-расм. Натрий сульфатнинг эрувчанлик диаграммаси

Бу жадвалдан KOH , Na_2CO_3 каби кучли сольватлаувчи моддаларнинг эриш ҳисқлиги катта эканлигини кўриш мумкин. Na_2CO_3 ва $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нинг эриш ҳисқликларини солиштириб кўриб Na_2CO_3 вийг гидратланиш ҳисқлиги $6 - (-16) = 22$ ккал/моль эканлигини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

66- §. Эритмаларнинг хоссалари. Эритмаларнинг хоссаларига эритмадаги диффузия, осмос ҳодисалари, эритмаларнинг буғ босими, музлаш ва қайнаш температуралари киради.

а) Бир модда заррачаларининг иккинчи модда ичида ўз-ўзича бир текисда тақсимланиш процесси диффузия деб аталади. Агар биз концентрацияси кўпроқ эритма олиб, унинг устига сув қўйсақ, эриган модда заррачалари сувга ўта бошлайди; бориб-бориб эритма бутун идиш ичида бир хил концентрацияга эришади. Эритмаларда диффузия ҳодисасини пухта ўрганиш натижасида тубандаги қонуниятлар чиқарилган:

1) эритмаларда диффузия жуда суст боради; 2) диффузия туфайли заррачалар концентрация юқори бўлган жойдан концентрация кам бўлган жойларга ўтади; ниҳоят система бир хил концентрацияга эришади; 3) эритмаларда диффузия туфайли оғирлик кучи ҳам энгилади: ҳар қандай оғир туз эритмаси устига сув солсақ, оғир заррачалар юқорига кўтарилади; 4) диффузия ҳодисасида иккала модда заррачалар бир-бирининг орасига киришади.

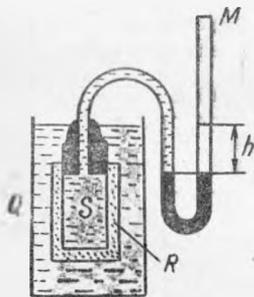
б). Агар эритувчи билан эритма ўртасига ярим ўтказгич парда қўйсақ, бу парда орқали эритувчи заррачалари эритмага ўтиб уни суюлтира бошлайди. *Эритувчи заррачаларининг ярим ўтказгич парда орқали ўтиш процесси осмос дейилади.*

Осмос ҳодисаси натижасида осмотик босим ҳосил бўлади. Бу босим осмос ҳодисасини тўхтатиш учун яъни эритувчи молекулаларини пардадан ўтказмаслик учун эритмага бериш керак бўлган ташқи босимга тенгдир.

1877 йилда Пфедфер осмотик босимни ўлчашга имкон берадиган ярим ўтказгич пардалар тайёрлади. Бунинг учун сирланмаган чинни (ёки сопол) цилиндрни CuSO_4 эритмаси билан тўлдирди ва цилиндрни сариқ қон тузи эритмаси солинган идишга туширди.

Цилиндр деворларидаги майда-майда тешикларда $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ тузи чуқиб, натижада, жуда яхши ярим ўтказгич парда ҳосил бўлди (бу 23- расмда R билан кўрсатилган). Бу цилиндр M манометрига расмда кўрсатилгандек қилиб бирлаштирилди ва ҳосил бўлган асбоб осмометр деб аталди.

Агар S цилиндрга қанднинг қуюқ эритмасини, Q стаканига тоза сув солсақ, тубандаги ҳодисани кузатамиз. Қанд заррачалари ярим ўтказгич пардадан ўта олмайди, сув заррачалари эса S цилиндрга кириб, эритмани суюлтиради. Цилиндрда суюқлик ҳажми ортиб кетиб манометрнинг бир қисмидаги симобни босади, манометрнинг ик-



23- расм. Осмометр схемаси

кичи қисмидаги симоб кўтарила бошлайди. Бир қалар вақт ўтгандан кейин симоб кўтарилишдан тухтайди, чунки цилиндрга сув кирган сари ичидаги гидростатик босим ортиб бориб, ниҳоят осмотик босимга тенглашиб қолади. Шундай қилиб манометр ичидаги суюқлик баландликларини ўлчаб, эритманинг осмотик босимини аниқлаш мумкин.

Эритмаларнинг осмотик босими жуда катта қийматга эга бўлади. Масалан, денгиз сувининг осмотик босими 28 атмосферага яқиндир.

Пфеффер қанд эритмаларининг осмотик босимларини ўлчаб, эритмаларнинг осмотик босими концентрацияга ва температурага боғлиқ эканлигини топди.

Де Фриз ўсимликни тузнинг қуюқ эритмасига туширди. Бу вақтда сувнинг ҳужайрадан эритмага ўтиши сабабли, ҳужайра қисқариб ўсимлик пардаси буришиб қолди. Ўсимлик ҳужайраси тоза сувга туширилганда, ҳужайра шишиб, ўз ҳажмини катталаштирди. Бу ҳодисалар плазмоллиз деб аталди. Эритма концентрацияси секин-аста камайтирилиб, плазмоллиз ҳодисаси кузатилмайдиган эритма олиш мумкин бўлди. Бундай эритманинг осмотик босими ҳужайра ичидаги эритманинг осмотик босимга тенг бўлади. Демак, икки эритма ўзаро изотоник бўлади. Де Фриз ана шундай изотоник эритмаларни тайёрлаш натижасида қуйидаги қонунни топди: *бир хил температурада турли моддаларнинг бир хил моляр концентрацияда олинган эритмалари бир хил осмотик босимга эга бўлади.* Иккинчи сўз билан айтганда эквимолекуляр эритмалар ўзаро изотоник бўлади.

1886 йилда Вант-Гофф Пфеффер топган натижаларнинг Бойль-Мариотт ва Гей-Люссак қонунларига ўхшашлигини кўрсатди. Ана шу ўхшашликка асосланиб, эритмаларнинг осмотик назариясини яратди. Бу назарияга мувофиқ, эриган модда эритма ичида худди газ ҳолатига ўхшаш ҳолатда бўлади. Вант-Гофф эритмаларнинг осмотик босими учун Менделеев — Клапейрон тенгламасига ўхшаш қуйидаги тенгламани таклиф қилди:

$$PV = nRT$$

P — эритманинг осмотик босими, V — эритманинг ҳажми, n — эриган модданинг грамм-молекулалари сони, R — газ константаси, T — эритманинг абсолют температураси. Шу билан у, Авогадро қонуни ҳам эритмалар учун татбиқ этилиши мумкинлигини кўрсатди. Масалан, 1 л эритмада 1 моль эрувчи модда бўлса, бундай эритманинг осмотик босими 22,4 атм га тенг бўлиши керак, чунки $P = \frac{n}{V} \cdot RT = 0,082 \cdot 273 = 22,4 \text{ атм}$; бу тенгламада $\frac{n}{V} = C$ моляр концентрация эканлигини эътиборга олсак,

$$P = CRT$$

формуласи келиб чиқади.

Вант-Гофф ўз назариясини тубандаги қонун тарзида таърифлади: *Агар эриган модда эритма температурасида газ ҳолатида*

Бўлиб эритма ҳажмига баравар ҳажми эгалласа эди, бу газнинг босими эритманинг осмотик босимига баравар бўлар эди.

Бу қонун эритмаларнинг осмотик босими концентрацияга ва абсолют температурагагина боғлиқ бўлиб, эрувчи модда табиатига боғлиқ эмаслигини кўрсатади.

67-§. Эритмаларнинг буғ босими. Ҳар бир суюқ ва қаттиқ жисм бирор температурада маълум буғ босимига эга бўлади. Бу босимни қаттиқ ва суюқ модда сиртидан чиқаётган заррачалар ҳосил қилади.

Буғ босими барометрик най ёки манометр ёрдами билан ўлчанади.

Эритмалар буғи босимини кўриб чиқишда, аввал, учувчан бўлмаган, яъни одатдаги температурада буғ ҳосил қилмайдиган моддаларнинг (масалан, қанд, туз ва шу кабиларнинг) эритмалари билан танишиб чиқамиз. Бундай эритмаларнинг тўйинган буғ босими ҳамма вақт тоза эритувчининг тўйинган буғ босимидан кам бўлади. Бунинг сабаби шундаки, суюқликда бирор модда эритилса, эрувчи ва эритувчи модда молекулалари бир-бирга таъсир этиши туфайли, суюқликнинг буғланиши қийинлашади. Шунинг учун эритма сиртидан вақт бирлиги ичида ажралиб чиқадиган сув молекулаларининг сони, тоза сув сиртидан чиқадиган молекулалар сонига қараганда оз бўлади. Шунинг учун:

$$P_1 < P_1^\circ$$

бу ерда P_1 — эритма устидаги буғ босими; P_1° — тоза эритувчининг буғ босими.

Икки таркибий қисмдан иборат идеал эритма (яъни таркибий қисмлари ўзаро химиявий таъсир кўрсатмайдиган эритма) устидаги умумий буғ босими ҳар иккала модда буғ босимлари йиғиндисига тенг:

$$P = P_1 + P_2$$

Агар эрувчи модда учмайдиган бўлса $P = P_1$ бўлади.

Учмайдиган модда эритмасидан фақат эритувчи буғлана олади. Эритма устидаги буғ босими P_1 ни топиш учун тоза эритувчининг буғ босими P_1° ни эритувчининг эритмадаги моляр қисми N_1 га кўпайтириш керак:

$$P = P_1 = P_1^\circ \cdot N_1$$

Энди тоза эритувчи буғ босими билан эритма устидаги буғ босим орасидаги айирмани топайлик:

$$\Delta P = P_1 - P_1^\circ = P_1^\circ - P_1^\circ + P_1^\circ N_2 = P_1^\circ \cdot N_2$$

бу ерда ΔP — буғ босимининг абсолют пасайишидир.

ΔP нинг P_1° га нисбати буғ босимининг нисбий пасайишини кўрсатади.

Раулнинг биринчи (тонометрик) қонунига мувофиқ учмайдиган моддаларнинг эритмаларида буғ босимининг нисбий пасайиши эриган модданинг моляр қисмига тенгдир:

$$\frac{\Delta P}{P_1^\circ} = N_2 \quad \text{ёки} \quad P_1^\circ - P : P_1^\circ = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Суюлтирилган эритмалар учун эриган модданинг моль сони n_2 , эритувчининг моль сони n_1 га қараганда кичик бўлгани сабабли

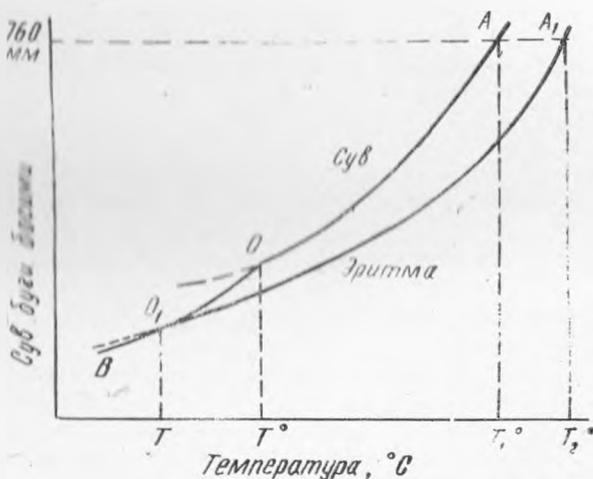
$$\frac{P_1 - P}{P_1^\circ} = \frac{n_2}{n_1}$$

бўлади.

68- §. Эритмаларнинг қайнаш ва музлаш температуралари. Эритманинг қайнаш температураси билан тоза эритувчининг қайнаш температураси орасидаги фарқ *эритма қайнаш температурасининг кўтарилиши* деб аталади.

Эритманинг концентрацияси қанча катта бўлса, у шунча юқори температурада қайнайдн. Бу ҳодисани тушунтириш учун 24- расмда кўрсатилган диаграммадан фойдаланамиз. Бу диаграммада OA чизиғи тоза эритувчи буғи босимининг, O_1A_1 чизиғи эритма буғи босимининг, OB чизиғи эса қаттиқ ҳолатдаги тоза эритувчи буғ босимининг температура ўзгариши билан ўзгаришини кўрсатади (OB чизиғи OA чизиғига қараганда тикроқ бўлади, чунки буғ тўғридан-тўғри қаттиқ ҳолатга ўтганда кўп иссиқлик чиқади). Тоза эритувчининг тўйинган буғ босими T_1° да 760 мм га етади. Шунинг учун тоза эритувчи T_1° да қайнади. Эритманинг тўйинган буғи босими ҳамма вақт тоза эритувчиникидан паст бўлганлиги сабабли, унинг буғи босимини 760 мм га етказиш учун уни T_2° гача қиздириш керак. Демак эритма T_2° да қайнайдн.

Эритма қайнаш температурасининг кўтарилиши $\Delta T = T_2^\circ - T_1^\circ$ ни аниқлаш ҳақида олиб борилган тадқиқотлар Раулниң иккинчи қонуни шаклида яқунланди.



24- расм. Эритма буғ босимининг температурага қараб ўзгариши

Раульнинг иккинчи (эбулиоскопик) қонунига мувофиқ ΔT нинг қиймати эриган модданинг моляль концентрациясига тўғри пропорционалдир:

$$\Delta T = \varepsilon \cdot C_m$$

Бу ерда C_m — моляль концентрация, ε эритувчининг эбулиоскопик константаси.

Агар ε эритувчида a г модда эриган бўлса, қайнаш температурасининг кўтарилишини топиш учун қуйидаги пропорцияни ёзиш мумкин: модданинг моляль концентрацияси $\frac{M}{1000}$ бўлганида, қайнаш

температурасининг кўтарилиши ε бўлса, концентрация $\frac{a}{\varepsilon}$ бўлганда қайнаш температуранинг кўтарилиши ΔT бўлади, ёки

$$\frac{M}{1000} = \varepsilon \cdot \frac{a}{\varepsilon} \quad \Delta T \quad \Delta T = \frac{\varepsilon \cdot a \cdot 1000}{\varepsilon \cdot M}$$

келиб чиқади; бу ерда M — эриган модданинг молекуляр оғирлиги ε нинг физикавий маъносини шундан иборатки, у 1000 г эритувчида 1 моль модда эриганда ҳосил бўлган эритманинг қайнаш температураси эритувчининг қайнаш температурасига қараганда неча градус ортиқ эканлигини кўрсатади. Унинг қиймати фақат эритувчига боғлиқ бўлиб, эриган моддага боғлиқ эмас. Ҳар қайси эритувчи ўзига хос эбулиоскопик константага эга. Масалан, сув учун $\varepsilon = 0,516$ га тенг, бензол учун $\varepsilon = 2,57$, этил эфир учун $\varepsilon = 2,12$ га ҳоказо.

Суюқликнинг музлаш температурасида унинг тўйинган буғ босими муз буғининг босимига тенг бўлади. Сув 0° да музлайди, чунки 0° да сувнинг тўйинган буғи босими 4,6 мм симоб устуни босимига тенг бўлгани ҳолда музнинг тўйинган буғи босими ҳам 4,6 мм симоб устуни босимига тенгдир. 24-расмдаги диаграммада AO чизиғи билан OB чизиғи O нуқтасида учрашгани учун тоза эритувчи T_0° да музлайди. Лекин эритма буғининг босим чизиғи (O_1A_1) муз буғининг босим чизиғи (OB) билан O_1 нуқтада учрашади. Шунинг учун эритма T° да музлайди. Демак, эритманинг музлаш температураси тоза эритувчиникига қараганда паст бўлади. $T^\circ - T_0^\circ = \Delta T^\circ$ эритма музлаш температурасининг пасайиши деб аталади.

Бу ерда ҳам Раульнинг иккинчи қонуни ўз қувватини сақлаб қолади:

$$\Delta T_0^\circ = k \cdot C_m$$

ёки

$$\Delta T_0^\circ = \frac{k \cdot 1000 \cdot a}{\varepsilon \cdot M}$$

бу ерда k эритувчининг криоскопик константаси ёки музлаш температурасининг молекуляр пасайиши деб аталади, чунки у 1000 г эритувчида 1 моль модда эриганда ҳосил бўлган эритма музлаш температурасининг пасайишини кўрсатади. Демак, музлаш

температурасининг молекуляр пасайиши маълум бир эритувчи учун ўзгармас қиймат бўлиб эрувчи модда табиатига боғлиқ эмас.

Сувнинг криоскопик константаси: $k=1,86$.

Бензол учун $k=5,14$ га, хлороформ учун $k=4,9$ га, этил эфир учун $k=1,67$ га тенг.

Раулнинг иккинчи қонуни формуласидан фойдаланиб эриган моддаларнинг молекуляр оғирликлари топилади. Бунинг учун эритма музлаш температурасининг пасайиши ёки қайнаш температурасининг кўтарилиши тажрибада аниқланади. Бу усулларнинг биринчиси—криоскопик усул, иккинчиси—эбулиоскопик усул деб юритилади. Музлаш ва қайнаш температураларни аниқ ўлчаш учун Бекман кашф қилган махсус термометр қўлланилади.

69-§. Эритмалар табиати ҳақидаги назариялар. XIX аснинг охирига қадар эритмаларнинг табиати ҳақида физикавий ва химиявий назариялар татриқланди.

Физикавий назарияга мувофиқ, эриш бир модда заррачаларининг иккинчи модда заррачалари билан шунчаки аралашшидан иборат соф физикавий жараён дир; эритманинг хоссалари айна ҳажмдаги эритмада бўлган заррачалар сонигагина боғлиқ; эритма—эрувчи ва эритувчидан иборат бир жинсли аралашма, ҳалос. Эритмалар ҳақидаги физикавий назария XIX аснинг охирида анча ривожланди. Вант Гофф ва Рауль қонунилари физикавий назариянинг исботи бўлди. Лекин бу қонуналарга электролит бўлмаган моддаларнинг идеал эритмаларигина тўла бўйсунгани аниқланди.

Эритмалар табиати ҳақидаги химиявий назарияга мувофиқ, эриш ҳодисасини эрувчи билан эритувчи орасида содир бўладиган химиявий жараён деб қараш лодим. Химиявий назариянинг асосчиларига Бертоле, Д. И. Менделеев, Н. С. Курников ва бошқа олимлар кирди.

Д. И. Менделеевнинг фикрича эритмада ҳар доим эрувчи ва эритувчидан таниқлари, улар орасидаги химиявий ўзаро таъсир натижасида ҳосил бўлган маҳсулотлар, яъни сольват ва гидратлар ҳам мавжуддир. Сольват—деб эритувчи ва эрувчи орасидаги химиявий ўзаро таъсир натижасида ҳосил бўлган маҳсулотни айтади. Гидрат—эрувчи билан (эритувчи сифатида қўлланилган) сув ўртасида ҳосил бўлган бирикмадир.

Эритмаларнинг табиати ҳақида замонавий назариялар яратилганда олимлар физикавий ва химиявий назарияларнинг ютуқларидан фойдаланиб, бу назарияларни бир-бири билан синтез қилиш зарур эканлигини кўрсатмоқдалар. Ҳали шу вақтга қадар эритмалар табиати ҳақида ягона назария яратилгани йўқ.

Х 606

ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИ

70-§. Электролитик диссоциланиш. Сувдаги эритмалари электр тоқини ўтказувчи моддалар электролитлар дейилади; кислота, алос ва тузлар электролитлардир. Сувдаги эритмалари электр тоқини ўтказмайдиган моддалар электролитмаслар дейилади.

Вант-Гофф ва Рауль қонунарига электролит бўлмаган моддаларнинг сувдаги суюқ эритмаларигина бўйсунди. Туз, кислота ва алосларнинг эритмалари бу қонуналардан четга чиқади. Чунончи,

электродит эритмалари музлаш температурасининг пасайиши Рауль қонуни бўйича ҳисобланган пасайишга қараганда ортиқроқ бўлади. Бундай эритмалар буғи босимининг пасайиши ҳам, осмотик босими ҳам, қайнаш температурасининг кўтарилиши ҳам назарий кутилгандан ортиқ бўлади. Лекин эриган модданинг криоскопик ёки эбулиоскопик усуллар билан топилган молекуляр оғирлиги унинг ҳақиқий қийматидан кам бўлади.

Электродитмас моддаларнинг эритмалари учун Вант-Гофф тенгламаси $P = CRT$ шаклида ёзилган эди. Бу тенгламани электродит эритмаларига татбиқ этиш учун, тенгламага маълум коэффициент (i) киритиш керак:

$$P = iCRT$$

бу ерда i — Вант-Гофф киритган изотоник коэффициент; у тажрибадан топилади. Масалан, i қуйидаги:

$$i = \frac{\text{электродит эритмасининг осмотик босими}}{\text{электродитмас эритмасининг осмотик босими}} = \frac{P}{P_0}$$

(электродит ва электродитмас эритмаларнинг моляр концентрацияси бир-бириникига тенг бўлиши керак), ёки

$$i = \frac{\Delta T_{\text{қайн.}}}{\Delta T_0_{\text{қайн.}}} = \frac{\text{электродит эритмаси қайнаш температурасининг кўтарилиши}}{\text{электродитмас эритмаси қайнаш температурасининг кўтарилиши}}$$

ёки

$$i = \frac{\text{электродит эритмаси музлаш температурасининг пасайиши}}{\text{электродитмас эритмаси музлаш температурасининг пасайиши}}$$

нисбатларидан топилади.

i нинг қиймати эритма концентрациясининг камайиши билан кўпайиб боради. i нинг қиймати NaCl каби тузлар эритмаларида 2 га, Na_2SO_4 эритмасида 3 га, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ нинг эритмасида 4 га (яъни электродитларнинг молекулаларидаги ионлар сонига) яқинлашади.

Бундан ташқари, туз, кислота ва ишқорларнинг эритмалари электр токини яхши ўтказишади.

Бу фактларни тушунтириш учун 1887 йилда швед олими Сванте Аррениус (1859 — 1927) эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш асосида электродитик диссоциланиш назариясини таклиф қилди. Бу назарияга мувофиқ кислота, асос ва тузлар сувда эриган вақтда қарама-қарши зарядли ионларга ажралади. Аррениусдан илгарини Клаузиус, Гротгус, Фарадей ва бошқа олимларнинг фикрича, фақат эритмадан электр токи ўтган вақтидагина ионлар ҳосил бўлиши керак, электр токи ўтиши тўхтагандан сўнг ионлар яна бири-бири билан бирикиши лозим.

Аррениуснинг фикрича, молекулаларнинг ионларга ажралиш жараёни учун электр токининг ҳеч қандай аҳамияти йўқ; электродитлар сувда эригандаёқ ионларга ажралади. Бунинг натижасида эритмалардаги заррачаларнинг сони ортади ва шунинг учун электродит эритмаларининг осмотик босими худди

Ушундай концентрациядаги электролитмас модда эритмасининг осмотик босимидан бир неча марта кўп бўлади. Электролит молекуларнинг ионларга ажралиш жараёни қайтар жараёнدير; масалан:



Эритма, умуман олганда, электронейтрал бўлгани учун эритмада манфий зарядларнинг сони мусбат зарядлар сонига тенг бўлиши керак.

Аррениус назарияси химия фанига катта фойда келтирди ва кучсиз электролитлар учун ҳозирга қадар татбиқ этилмоқда.

1. Аррениус назарияси электролитларнинг сувдаги эритмалари орқали электр токи ўтиши сабабини қониқарли равишда изоҳлаб берди. Бу назарияга кўра, электролитмас моддаларнинг сувдаги эритмаларида ионлар бўлмайди, электролитларнинг эритмаларидагина ионлар бўлади. Шунинг учун ҳам электролитлар орқали ток ўтади, чунки электрли ионлар «ташйиди». Аррениус назарияси электролиз вақтида мусбат ионларнинг катодга бориши, манфий ионларининг анодга бориши сабабини ҳам тўла изоҳлаб берди.

2. Аррениус назарияси электролитларнинг эритмалари, электролитмасларнинг худди ўшундай концентрациядаги эритмаларига қараганда пастроқ температурада музлаши ва юқорироқ температурада қайнаши сабабини ҳам қониқарли равишда тушунтириб берди. Чунончи, ош тузи NaCl эритмасини олсак, бу эритмада NaCl молекулалари Na^+ ва Cl^- ионларига ажралади. Шу сабабли, эритмада заррачаларнинг сони қарийб икки марта ортади. Шунинг учун, бу эритма музлаш температурасининг пасайиши қанд эритмаси музлаш температурасининг пасайишидан икки марта деярли ортиқ бўлади.

3. Аррениус назарияси таркибида бир хил ионлар бўладиган моддаларнинг эритмалари реакцияга бир хилда киришини ҳам жуда тўғри изоҳлаб берди. Масалан, KCl, NaCl, BaCl₂ каби тузларнинг эритмалари AgNO₃ эритмасига қўшилганда оқ чўкма AgCl ҳосил бўлади. Бунинг сабаби шундаки, KCl, NaCl ва BaCl₂ ларнинг эритмаларида Cl⁻ ионлари бўлади ва улар Ag⁺ ионлари билан бирикиб, AgCl чўкмасини ҳосил қилади. Аррениус назарияси KClO₃, CHCl₃ каби моддаларда Cl бўлса-да, уларнинг эритмалари AgNO₃ эритмасига қўшилганда оқ чўкма ҳосил қилмаслигини ҳам тўғри изоҳ қилди. Бунинг сабаби шундаки, масалан KClO₃ эритилганда хлор ионига ажралмайди, балки K⁺ ва ClO₃⁻ ионларига диссоциланади. ClO₃⁻ иони Ag⁺ иони билан чўкма бермайди.

4. Аррениус ўз назариясига асосланиб кислота ва асосларни таърифлади. Аррениус назариясига мувофиқ сувда эриганда водород ионларига ажраладиган электролитлар к и с л о т а л а р деб аталади. Эритмада водород ионларининг концентрацияси ианчалик катта бўлса, кислота шунчалик кучли бўлади. Сувда гидроксин ионларига ажраладиган электролитлар а с о с л а р деб аталади.

1891 йилда И. А. Каблуков диссоциланиш процессига Д. И. Менделеевнинг гидратлар назарияси асосида қараб, эриган модда ионлари эритувчи молекулалари билан химиявий бирикиб, ионларнинг гидратларини ҳосил қилади, деган хулосага келди. Шу билан бирга И. А. Каблуков Аррениус назариясининг сувдаги эритмалар билангина чекланишини кузатди. Агар модда учун мувофиқ эритувчи танланса, сувда электролитмас бўлган модда бу эритувчида электр ўтказувчан бўлиши мумкин.

Электролитларнинг эритмаларида ионлар сув молекулалари билан химиявий бирикшини яъни гидратланиши сабабли, кўпчилик электролитлар сувдаги эритмаларидан кристаллгидратлар ҳолида ажралиб чиқади; гидратланиш туфайли, ионлар ўзаро бирикиб, молекулалар ҳосил қилмайди, чунки ионни қуршаб олган сув молекулалари мусбат ва манфий ионларнинг бир-бири билан бирикшига йўл қўймайди. Гидратланиш ҳодисаси эритмаларнинг электр ўтказувчанлигига ҳам таъсир этади. Масалан, литий иони (Li⁺) кичик радиусли ион бўлгани учун кўпроқ гидратланади; гидратланган ионнинг эритмадаги ҳаракат тезлиги сусайиб кетади. Шу сабабли LiCl эритмасининг электр ўтказувчанлиги бошқа хлорид-

ларнинг (масалан, CsCl нинг) электр ўтказувчанлигига қараганда кам бўлади. Гидратланиш ҳодисаси эритмаларнинг рангига ҳам таъсир кўрсатади.

71- §. Диссоциланиш даражаси. Электролитлар сувдаги эритмаларда маълум даражада ионларга ажралади. Аррениус фикрича, тўла диссоциланиш бўлмаслигининг сабаби шундаки, эритмада молекулалар ионларга ажрალიши билан бир вақтда, ҳосил бўлган ионлар ўзаро бирикиб, яна молекулаларга айланади. Молекулалар ажралган сари диссоциланиш тезлиги камаяди, лекин ионларнинг ўзаро бирикиш тезлиги ортади. Ниҳоят, икки процесс тезлиги бараварлашади; шу вақтдан бошлаб, эритмада молекулалар ва ионлар орасида мувозанат қарор топади. Шундан сўнг, эритмада ион ва молекулалар сони ўзгармай қолади. Бу ҳолатни характерлаш учун, диссоциланиш даражаси тушунчаси киритилган. *Ионларга диссоциланган молекулалар сонининг эритилган модданинг барча молекулалари сонига бўлган нисбати электролитнинг диссоциланиш даражаси деб аталади.* Диссоциланиш даражаси, α ҳарфи билан кўрсатилади. Диссоциланиш даражаси электролит табиатига, температурага ва концентрацияга боғлиқ. Эритма концентрацияси пасайганда диссоциланиш даражаси ортади. Масалан, сирка кислотанинг 0,1 н эритмаси учун $\alpha = 0,0134$ ёки 1,34% бўлиб, 0,03 н эритма учун 2,45% дир.

Шу сабабдан, электролит эритмасининг диссоциланиш даражасини айтишда, у билан бирга, эритма концентрациясини ҳам кўрсатиш керак. 12-жадвалда бир неча электролит учун 0,1 н эритмаларининг 18°C даги диссоциланиш даражаси кўрсатилган.

12-жадвал

Электролит	α % ҳисобида	Электролит	α % ҳисобида
KCl	86	H ₂ SO ₄	58
NaCl	86	H ₂ SO ₃	34
NaNO ₃	83	H ₃ PO ₄	27
K ₂ SO ₄	72	CH ₃ COOH	1,34
CuSO ₄	38	H ₂ S	0,07
CaCl ₂	75	KOH	91
MgSO ₄	42	NaOH	91
HgCl ₂	1,0	Ba(OH) ₂	77
HCl	91	Ca(OH) ₂	75
HNO ₃	92	NH ₄ OH	1,34

Электролитларнинг диссоциланиш даражасини аниқлаш учун шу эритмаларнинг музлаш, қайнаш температураларини, осмотик ва буғ босимини ёки электр ўтказувчанлигини ўлчаш натижаларидан фойдаланиш мумкин. Аррениуснинг ўзи диссоциланиш даражасини аниқлаш учун эритмаларнинг музлаш температурасини ва электр ўтказувчанлигини ўлчаш натижаларидан фойдаланган эди. Бу икки усулда топилган натижаларнинг бир-бирига мос келганлиги электролитик диссоциланиш назариясининг тўғри эканлигини яна бир марта исботлаб берди.

Диссоциланиш даражасини биринчи усулда (яъни эритмаларнинг музлаш, қайнаш температураларини ўлчаш асосида) аниқлаш формуласини чиқариб, α билан i орасидаги боғланишни топамиз:

Масалан, сувда N молекула электролит эриган бўлиб, ҳар қайси молекула n донга ионга ажралсин: Бу ҳолда эритмада $N \cdot \alpha$ донга молекула ажралади ва улардан $N \cdot \alpha \cdot n$ донга ион ҳосил бўлади. Эритмада ажралмаган молекулалар сони $N - N \cdot \alpha = N(1 - \alpha)$ бўлади. Эритмадаги молекула ва ионларнинг умумий сони $Nn\alpha + N(1 - \alpha)$ бўлади.

Дастлаб эритмадаги заррачалар сони N эди, энди $Nn\alpha + N(1 - \alpha)$ бўлди. Вант-Гоффнинг изотоник коэффициентини топиш учун $Nn\alpha + N(1 - \alpha)$ қий-матини N га бўламиз:

$$i = \frac{Nn\alpha + N(1 - \alpha)}{N} = n\alpha + (1 - \alpha) = \alpha(n - 1) + 1$$

будан

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

α ни топишнинг иккинчи усули Аррениус тенгламасига асосланган:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

Бу ерда λ_v — айни концентрациядаги эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги, λ_∞ — чексиз суюлтирилган эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги.

Электролитларнинг диссоциланиш даражаси бир эритувчидан иккинчи эритувчига ўтиш билан ўзгаради. Нернст ва Томсон ўтказган текширишларга мувофиқ, эритувчининг диэлектрик константаси қанчалик катта бўлса, бу эритувчида электролит шунчалик юқори диссоциланиш даражасига эга бўлади, чунки бу ҳолда ионлар орасидаги тортишув кучи кўпроқ заифлашади (Кулон қонунига мувофиқ, $F = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$) шу сабабди, диссоциланиш оsonлашади.

Кучлилик электролитларнинг диссоциланиш процесси иссиқлик ютилиши билан боради. Шунинг учун уларнинг диссоциланиш даражаси температуранинг кўтарилиши билан ортади.

72-§. Кучли ва кучсиз электролитлар. Молекулалари ҳатто суюлтирилган эритмаларда ҳам оз даража диссоциланидиган электролитлар—к у ч с и з э л е к т р о л и т л а р деб аталади. Улар қаторига баъзи кислоталар (масалан спирк кислота, иланг кислота, карбонат кислота ва ҳоказо), баъзи асослар (масалан, аммоний гидроксид, органик асослар, сувда ёмон эрийдиган асослар ва ҳоказо) ва баъзи тузлар (масалан, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, PbCl_2 , HgCl_2 , FeF_3 ва ҳоказо) киради.

Кучсиз электролит эритмаларини солиштирма электр ўтказувчанлиги эритмадаги ионлар сонига боғлиқ; кучли электролитларнинг диссоциланиши учун суюлтирилган эритмаларда массалар таъсири қонунини қўллаш мумкин. Аррениус назарияси ҳам кучсиз электролитларнинг эритмаларигагина татбиқ этила олади.

Ҳар хил концентрациядаги эритмаларда ҳам батамом диссоциланидиган бирикмалар к у ч л и э л е к т р о л и т л а р деб аталади. Уларнинг назарий диссоциланиш даражаси 100% га яқин бўлади. Кучли электролитларга деярлик барча тузлар, кучли кислота ва кучли асослар киради. Кучли электролитларнинг эритмаларига ионлар орасида ионлараро тортишув кучлари катта бўлади.

Аррениус назарияси кучли электролитларга татбиқ этилмайди.

Атом тузилиши ва кристалл панжараларининг типлари аниқлангандан кейин 1920 йилларда Аррениус назариясига бир неча қўшимча киритишга тўғри келди. Сўнгра кучли электролитлар назарияси яратилди. Бу назарияга мувофиқ моддалар сувда эриган вақтда ионларга батамом ажралади. Масалан, ош тузи эритма-сида ғайбат Na^+ ва Cl^- ионлари бўлиб, NaCl молекулалари бўлмайди. Бинобарин ош тузи эритмада 100% диссоциланган бўлиши керак. Кучли электролитлар

учун диссоциланиш даражаси деган тушунча ўз маъносини йўқотади, чунки кучли электролитларнинг эритмаларида диссоциланмаган молекулалар бўлмайди. Лекин тажрибада NaCl нинг 0,1 н эритмаси учун $\alpha = 86\%$ эканлигини кўраимиз. Агар эритманинг концентрацияси оширилса α нинг қиймати камаяди.

Демак, кучли электролитларнинг тажрибада топилган диссоциланиш даражаси на Аррениус назарияси асосида ва на тўла диссоциланиш назарияси асосида ҳисоблаб топилган α га тенг бўлади. Кучли электролитларнинг диссоциланиш даражаси деганда, тажрибада топилмаган, кўринма, бошқача айтганда, эффе к тив диссоциланиш даражасининггина тушинишимиз керак.

73-§. Суюлтириш қонуни. Эритмада анион, катион ва диссоциланмаган молекулалар орасида маълум мувозанат қарор топади. Демак, кучсиз электролитлар учун массалар таъсири қонунидан фойдаланиш мумкин.

Масалан, аммоний гидроксид қуйидагича диссоциланади:



Мувозанат вақтида, массалар таъсири қонунига биноан, диссоциланиш константаси:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

формула билан ифодаланади: бу ерда $[\text{NH}_4^+]^-$ эритмадаги аммоний ионларнинг концентрацияси, $[\text{OH}^-]$ — гидроксил ионларининг концентрацияси, $[\text{NH}_4\text{OH}]$ — ионларга ажралмаган аммоний гидроксид молекулаларининг концентрацияси, K — асоснинг диссоциланиш константаси.

Агар V литрида 1 моль NH_4OH эриган бўлиб, улардан α моли диссоциланса, анион ва катионларнинг ҳамда диссоциланмаган молекулаларнинг мувозанат концентрациялари тубандагича ёзилади:

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{\alpha}{V}; \quad [\text{OH}^-] = \frac{\alpha}{V}; \quad [\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{1-\alpha}{V}$$

Энди бу қийматларни юқоридаги тенгламага қўйсак:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}}$$

келиб чиқади, қисқартирилгандан кейин эса:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

тенгламаси келиб чиқади, ёки $C = \frac{1}{V}$ эканлигини назарга олсак:

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C$$

тенгламаси ҳосил бўлади. Бу тенглама суюлтириш қонунининг математик ёфодасидир. Бу тенглама ёрдами билан (агар K маълум бўлса) турли концентрациялар учун диссоциланиш даражасини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Диссоциланиш константаси (кучсиз электролитлар учун) эритма концентрациясининг ўзгариши билан ўзгармайди, фақат температура ўзгаргандагина ўзгаради.

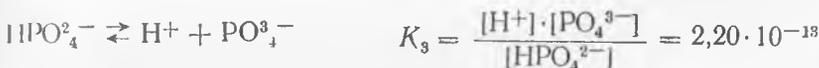
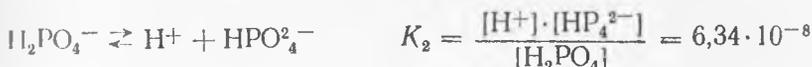
Агар электролитнинг диссоциланиш даражаси кичик бўлса, суюлтириш қонуни тенгламасининг махражидаги α ни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. У ҳолда юқоридаги формула қисқаради:

$$K = \alpha^2 C \quad \text{ёки} \quad \frac{\alpha^2}{V} = K$$

булдан:

$$\alpha = \sqrt{KV} \quad \text{ёки} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Келиб чиқади, яъни электролитнинг диссоциация даражаси суюлтиришнинг квадрат илдизига тўғри пропорционалдир. Кислоталар сувдаги эритмаларда водород ва кислота қолдиқларига ажралади. Кислотанинг бир молекуласи парчаланганда ҳосил бўладиган водород ионлар сони кислотанинг негизлигини кўрсатади. Кўп негизли кислоталар кетма-кет водород ионлар ажратиб чиқариб, босқичлар билан диссоциланади. Масалан, ортофосфат кислота уч босқич билан диссоциланади, ҳар қайси босқичнинг 25°C даги диссоциланиш константалари қуйидаги қийматларга эга:



Шунга ўхшаш процесс бошқа кўп негизли кислоталарда ҳам рўй беради. Ҳар доим биринчи водород иони осонлик билан ажралиб чиқади ($\alpha = 0,26$), иккинчи ($\alpha = 0,0011$) ва учинчи ($\alpha = 1 \cdot 10^{-5}$) водород ионлар қийинлик билан ажралади, чунки водород ионлар чиқиб кетган сайин кислота қолдиғининг манфий заряди ортиб боради.

Кўп зарядли катионларнинг асослари ҳам босқичлар билан диссоциланади. Масалан:



Нордон ва гидроксид тузлар босқичли диссоциланишида металл иони кислота ёки асос қолдиқ ҳосил бўлади. Масалан:



Кўичилик кислота ва асослар сувда ионларга тўлиқ диссоциланмайди. Кислотанинг ионланиш қобилияти унинг ионланиш константалари K_a ва K_a' билан характерланади. Агар HA таркибли кислота



тарзида ионланса, унинг концентрациялар билан ифодаланган ионланиш константаси $K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$ шаклида ифодаланади. Бу формуладаги эритма концентрацияси 0,01 моль/л дан кам бўлган ҳоллардагина фойдаланиш мумкин, чунки K_a нинг қиймати эритма суюлтирилганда ўзгаради. Эритма концентрациясига боғлиқ бўлмаган термодинамик константа K_a^1 ни топиш учун массалар таъсири қонунидаги концентрациялар ўрнига активликлар қўйилиши керак:

$$K_a^1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

активликлар, 0,01 моль/л дан паст концентрациялар учун қуйидаги формулалар асосида топилади:

$$a = f \cdot c$$

a —активлик, f —активлик коэффициенти, c —концентрация, f ни Дебай—Гюккель формуласи

$$\lg f = -0,509 z_1 \cdot z_2 \sqrt{\mu}$$

асосида ҳисобланади. Бу ерда z_1 катион заряди, z_2 —анион заряди, μ —эритманинг ион кучи. Уни

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2)$$

формуладан топилади.

Агар эритма концентрацияси 0,01 — 0,5 моль/л оралигида бўлса, активлик коэффициенти

$$\lg f = -\frac{0,509 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 1,6 \sqrt{\mu}}$$

дан топилади.

Кислоталарнинг ионланиш константалари K_a ва K_a' қийматлари кичик бўлгани учун қулайлик туғдириш мақсадида K_a (ва K_a') нинг маъний аломат билан олинган ўнлик логарифмасидан фойдаланилади:

$$pK_a = -\lg K_a$$

Масалан, сирка кислота учун 20° да $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ бўлса, $pK_a = 4,74$ дир.

Асосларнинг ионланиш константалари K_b ва K_b' ҳам асоснинг ионланиш мувозанатига массалар таъсири қонунини татбиқ этиш натижасида топилади:



$$\text{дан } K_b = \frac{[M^+] \cdot [OH^-]}{[MOH]} \quad \text{ёки } K_b^1 = \frac{a_{M^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{MOH}} \text{ олинади.}$$

Масалан, NH_4OH учун:

$$K_b = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ дир (} 20^\circ \text{ да); } pK_b = 4,74$$

Бронстед 1923 йилда кислота ва асослар учун ягона ионланиш константалардан фойдаланишни таклиф қилди. Унинг фикрича ҳар қандай асос ўзига протон қўшиб олса кислотага айланади. Шунинг учун масалан, аммиак NH_3 асос, ўзига H^+ ни қўшиб олиб NH_4^+ таркибли кислотага ўтади. У эса сувда



га мувофиқ худди кислота тарзида ионланади дейиш мумкин. Бу мувозанат учун K_a ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_a^* = \frac{[H^+] \cdot [NH_3]}{[NH_4^+]}$$

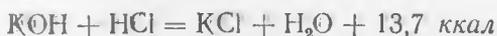
Бу қиймат $K_a = 5,5 \cdot 10^{-10}$ га тенг, $pK_a = 9,26$.
Агар pK_a маълум бўлса, биз pK_a ни осонгина топа оламиз, чунки

$$pK_a + pK_b = 14; \quad pK_b = 14 - 9,26 = 4,74$$

Шунинг учун ҳозирги вақтда илмий адабиётларда кислота ва асосларнинг ионлаш-
ишнинг характерлаш учун ягона константа pK_a дан фойдаланилади. Кислота
қанчалик кучли бўлса, унинг pK_a шунчалик кичик бўлади; ақсинча, асос қанча-
лик кучли бўлса, унинг pK_a си шунчалик катта қийматни кўрсатади. Масалан,
борат кислота учун $pK_a = 9$ бинобарин, H_3BO_3 жуда кучсиз кислотаидир.

74- §. Электродитлар эритмаларида борадиган реакциялар. Элек-
тролитларнинг эритмаларида содир бўладиган реакцияларда ионлар
иштирок этади. Ионлар орасида борадиган реакцияларнинг тенгла-
маларини ёзишда кучли электродитларни ионларга ажралган ҳолда
кўрсатилиб, ёмон диссоциланадиган моддаларни, чўкмаларни ва
газларни молекуляр шаклларда ифодаланади. Электродитлар эрит-
маларида борадиган барча реакцияларни 5 гурпунага бўлиш мумкин.

1. Нейтралланиш реакцияси: бирор кучли кислотанинг
суюлтирилган эритмасига бир неча томчи лакмус томизсак, эритма
қизил тусга киради. Агар унинг устига кучли ишқорнинг суюл-
тирилган эритмасидан томчилатиб қуйсак, эритманинг ранги қизил
билан кўк орасидаги ўртача (нейтраль) рангни олади. Бу вақтда
нейтрал эритма ҳосил бўлади. Масалан:



Ион шаклида



Демак, нейтралланиш реакциясининг моҳияти водород ионлари
билан гидроксил ионлари бирикиб, сув ҳосил бўлишидан иборат

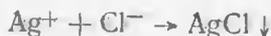


Бу реакцияда ажралиб чиққан иесиқликнинг бир қисми кучсиз
кислота $HClO$ нинг диссоциланиши учун сарфланади.

2. Чўкма ҳосил бўладиган реакциялар охирига қа-
лар борадиган реакциялардир. Агар кумуш нитрат эритмаси билан
калий хлорид эритмаси ўзаро реакцияга киришса, оқ рангли чўкма
ҳосил бўлади:



Ион шаклида



Демак, таркибида Ag^+ ионлари бўлган ҳар қандай бирикма
эритмаси таркибида Cl^- ионлари бўлган бошқа бирикма эритмаси
билан реакцияга киришганида ҳар доим оқ рангли чўкма—кумуш
хлорид ҳосил бўлади.

Чўкма ҳосил бўладиган реакциялар аналитик химияда кенг қўл-
ланилади.

3. Газ ҳосил бўладиган реакциялар. Бундай реакциялар содир бўлганда химиявий мувозанат реакция маҳсулотлари ҳосил бўладиган томонга силжийди. Натижада реакция охирига қалар боради.

Масалан, аммоний хлорид эритмасига кучли ишқор эритмаси қўшсак, газ ҳолида аммиак ажралиб чиқади:



Нон шаклида



Бу тенгламадан аммоний тузларига ҳар қандай ишқор таъсир этилганда ҳамма вақт аммиак ажралиб чиқади деган хулосага келиш мумкин.

4. Эритмаларда борадиган қайтар реакциялар. Агар KNO_3 нинг эквимоляр эритмасига NaCl нинг эквимоляр эритмаси қўшилса, эритмада қайтар реакция содир бўлади:



Бу реакцияда иштирок этаётган тўртала туз (кучли электролитлар жумласига кириши сабабли) ионларга батамом диссоцилланди; шунинг учун эритмада мураккаб мувозанатли процесс вужудга келади. Эритмада амалда фақат эркин ионлар бўлади, холос. Бу килдаги реакцияларнинг иссиқлик эффекти бўлмайди.

Агар бундай эритмадаги барча сувни аста-секин буглатиб юборилса, тўртала туздан иборат аралашма ҳосил бўлади. Денгиз ва кўлларнинг сувида учрайдиган тузлар батамом ионларга парчаланиб кетади. Шунинг учун биз денгиз ва тузли кўллар сувида ионлараро мувозанатни учратамиз.

5. Комплекслар ҳосил бўладиган реакциялар. Ионлар орасида борадиган реакцияларда кўпинча комплекс бирикмалар ҳосил бўлади.

Масалан, агар симоб нитрат эритмасига калий йодид эритмасидан қўшсак, аввал қизил рангли чўкма ҳосил бўлади:



Агар KI дан кўпроқ қўшсак, чўкма эриб кетиб комплекс ҳосил бўлади:



75-§. Сувнинг электролитик диссоцилланиши. Тоза сув электр токини жуда ёмон ўтказади. Лабораторияда ишлатиладиган (дистилланган сув) ҳам етарли даражада тоза эмас. Унинг таркибида NH_4OH , H_2CO_3 ва бошқа моддалар бор. Кольрауш сувни кўп марта тозалаш натижасида жуда тоза сув олган. Бу сув ҳам оз бўлса-да электр ўтказувчанликка эга бўлган. Бу сувнинг электр ўтказувчан бўлишига сабаб унинг диссоцилланишидир:



Сувни жуда кучсиз электролит деб қараб, унинг диссоциланиш константасини тубандагича ёзиш мумкин: $K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$

Сувнинг электр ўтказувчанлигидан фойдаланиб, унинг диссоциланиш константасини ҳисоблаб чиқарилган. 22°C да қилинган текширишлар $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$ эканлигини кўрсатди.

Юқоридаги тенгламани $[H^+][OH^-] = K \cdot [H_2O]$ шаклида кўчириб олайлик. Бу тенгламада сувнинг концентрацияси $[H_2O]$ қийматини, сувнинг диссоциланиш даражаси жуда кичик бўлгани учун, ўзгармас қиймат деб қарасак бўлади: $[H_2O] = 1000 \text{ г/л ёки } 1000:18 = 55,56 \text{ моль/л}$

$K[H_2O]$ кўпайтмасини K_w билан белгилаймиз. У ҳолда $K[H_2O] = K_w = [H^+][OH^-]$ ёки $K_w = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} = [H^+][OH^-]$ бўлади. K_w сувнинг ион кўпайтмаси деб аталади. K_w айнан температурада сувдаги H^+ ва OH^- ионларининг концентрация кўпайтмаси ўзгармас қиймат эканлигини кўрсатади. K_w нинг қиймати температура ўзгариши билан ўзгаради. K_w қийматида, 22°C да H^+ ва OH^- ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси 10^{-14} га тенглигини кўраимиз.

Бундан $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ дир. Демак тоза нейтрал сувда H^+ ионлари концентрацияси $10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ га OH^- ионлари концентрацияси ҳам $10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ га тенгдир. Кислотали муҳитда H^+ ионларининг концентрацияси $10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ дан ортиқ, OH^- ионлариники эса $10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ дан кам бўлади. Ишқорий муҳитда, аксинча, OH^- ионларининг концентрацияси $10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ дан ортиқ, H^+ ионлари концентрацияси эса $10^{-7} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ дан кам бўлади.

Сувдаги ҳар қандай эритмада ҳам H^+ ва OH^- ионларининг кўпайтмаси 22°C да 10^{-14} га барабардир.

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \left(\frac{\text{г-ион}}{\text{л}} \right)^2$$

Сувнинг диссоциланиш эндотермик процессе бўлганлиги сабабли температура ошганида унинг ионларга парчаланиш кучаяди, яъни K_w қиймати ортади; масалан, 0°C да $K_w = 0,13 \cdot 10^{-14}$; 50°C да $K_w = 5,65 \cdot 10^{-14}$; 100°C да $K_w = 74 \cdot 10^{-14}$ га тенгдир.

76-§. Водород кўрсаткичи (рН). Эритмадаги водород ионлари концентрациясининг ўнлик манфий логарифми водород кўрсаткичи ёки рН деб аталади:

$$pH = -\lg [H^+]$$

Демак: $[H^+] = 10^{-7}$ — нейтрал муҳит учун $pH = 7$

$[H^+] > 10^{-7}$ — кислотали муҳит учун $pH < 7$

$[H^+] < 10^{-7}$ — ишқорий муҳит учун $pH > 7$

Кучли кислотали, кучсиз кислотали, нейтрал, кучли ишқорий ва кучсиз ишқорий эритмалар учун қуйидаги рН шкалани кўрсатиб утамин:

рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Кучли кислотали муҳит			Кучсиз кислотали муҳит			Нейтрал муҳит	Кучсиз ишқорий муҳит			Кучли ишқорий муҳит			

1-мисол. Эритмада водород ионларининг концентрацияси $2,3 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л бўлса, рН нечага тенг бўлади?

Ечиш.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg [2,3 \cdot 10^{-5}] = -[0,36 - 5] = 4,64$$

2-мисол. 0,033 моляр H_3PO_4 эритмасида $\alpha = 0,27$ бўлса, рН топилин.

Ечиш. Водород ионларининг концентрациясини топамиз:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{M}} \cdot \alpha$$

$\alpha = 0,27$; $C = 0,033$; $n = 3$, чунки H_3PO_4 учта H^+ беради; $C_{\text{H}} = 0,033 \cdot 3 = 0,099$

Сўнгра рН ни ҳисоблаб чиқарамиз:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (2,79 \cdot 10^{-2}) = 2 - 0,43 = 1,57$$

3-мисол. Эритма учун рН = 5,6 бўлса, $[\text{H}^+]$ топилин.

Ечиш. $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ ёки $\lg [\text{H}^+] = -\text{pH} = -5,6$

Бу соннинг бутун қисмини манфийлигича қолдириб, каср хонасини мусбагга айлантирамиз, бунинг учун бутун сонга -1 ва каср сонга $+1$ қушамиз:

$$-5,6 = -5 + (-1) + (-0,6) + 1 = -6 + 0,4$$

Демак, $-5,6$ ўрнига $-6 + 0,5$ ни олдик.

-6 га 10^{-6} ва $0,4$ га $2,5$ тўғри келади.

Демак, $[\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л га тенгдир

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-6}} = 0,4 \cdot 10^{-8} = 4,10^{-9} \text{ г-ион/л.}$$

Эритмалардаги водород ионларининг концентрациясини, бинобарин, рН ни тажрибада аниқлаш учун колориметрик ва электрометрик (потенциометрик) усуллар кенг қўлланилади. Колориметрик усул айна эритмага солинган индикатор рангини аниқлашга асосланган. Кўпинча эритманин рН ини аниқлаш учун махсус индикаторлар шимдириб тайёрланган қоғозлардан фойдаланилади. Ҳозирги кунларда рН ни аниқлаш учун жуда қулай асбоблар рН—метрлар ишлатилади. Бу асбобларнинг кўпчилиги электрометрик усулга асосланган.

77- §. Индикаторлар. Ранги водород ионларининг концентрациясига қараб ўзгарадиган моддалар индикаторлар деб аталади. Масалан лакмус, фенолфталеин, метилоранж ва нитрофенол энг кўп ишлатиладиган индикаторлардир (индикатор сўзи латинча *indico*, яъни «кўрсатаман» сўзидан олинган).

В. Оствальд таклиф қилган назарияга мувофиқ, индикатор кучсиз асос ёки кучсиз кислота бўлиб, унинг ионлари бир хил рангда, диссоциланмаган молекулалари эса бошқа хил рангда бўлади. Бир хил рангли индикаторларнинг ё ионлари, ёки молекулалари рангли бўлади.

Индикатор таркибини $HInd$ ёки $IndOH$ формуллари билан ифолаши мумкин. Индикаторнинг диссоциланиш даражаси, бинобарин, унинг ранги айни эритмадаги кислота ёки асоснинг концентратсиясига боғлиқ бўлади. Кучсиз кислотадан иборат индикатор эритмасида қуйидаги мувозанат қарор топади:

$$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-, \text{ бундан } \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]} = \text{const}$$

ёки

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = \frac{\text{const}}{[H^+]}$$

(бу ерда const — индикаторнинг диссоциланиш константаси). Демак, кучсиз кислота тарзидаги индикатор ионлари концентратсиясининг индикатор молекулалари концентратсиясига нисбати водород ионлар концентратсиясига тескари пропорционалдир. Агар ана шундай индикатор эритмасига кислота қўшиб водород ионлар концентратсияси оширилса, Ind^- ионлар концентратсияси камайиб, $HInd$ молекулаларининг концентратсияси ортади. Бу ҳолда эритма $HInd$ молекулалар рангини кўрсатади. Ишқор қўшилганида аксинча, эритма Ind^- ионлар рангига ўтади. Агар индикатор молекулаларининг 50 проценти ионларга ажралган бўлса $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = 1$ бўлади; демак, бундай эритмадаги водород ионларининг концентратсияси индикаторнинг диссоциланиш константасига тенг бўлади: $[H^+] = \text{const}$

Агар const кичик қийматга эга бўлса, индикатор $HInd$ рангига ўт бўлиши учун керак бўлган водород ионларининг концентратсияси ҳам кичик қийматга эга бўлади.

Эритма маълум pH лар соҳасига эга бўлганида эритмада индикаторнинг иккала формаси ҳам (5% ча) бўлиши мумкин. Индикатор рангининг ўзгариши учун зарур бўлган pH лар соҳаси индикаторнинг ўзгариш интервали деб аталади. 13-жадвалда 8 та индикаторнинг ўзгариш интервали, табиати (кислота, асос ёки туз эканлиги) ва ранглари кўрсатилган.

13-жадвал

Индикаторларнинг характеристикаси

Индикаторнинг номи	Ўзгариш интервали (pH лар)	Табиати	Кислотали муҳитда ранги	Ишқорий муҳитда ранги
Трихлорин ОО	1,3—3,0	асос	қизил	сарик
Кризорот	3,0—5,2	туз	қизил	кўк
Метилоранж	3,1—4,4	асос	қизил	сарик
Метилрот	4,2—6,3	асос	қизил	сарик
Лакмус	5,0—8,0	кислота	қизил	кўк
Фенолрот	6,4—8,0	кислота	сарик	қизил
Фенолфталеин	8,3—10	кислота	рангсиз	тўқ қизил
Тимофталеин	9,4—10,6	кислота	рангсиз	ҳолоқ ранг

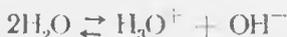
Handwritten signature
136

78- §. Тузларнинг гидролизи. Нейтрал, нордон ва асосли тузларнинг номлари уларнинг эритмалардаги ҳолатларига ҳамма вақт тўғри келавермайди. Қўпинча нейтрал тузларнинг сувдаги эритмалари кислотали ёки ишқорий реакциялар намоён қилади; масалан NH_4Cl нинг сувдаги эритмаси кислотали, NaCl ники нейтрал ва KCN эритмаси—асосли реакциялар кўрсатади: ҳатто нордон туз Na_2HPO_4 нинг сувдаги эритмаси ишқорий реакция намоён қилади.

Ана шундай биринчи қарашда парадоксал ҳодисанинг сабаби тузларнинг гидролизга учрашидадир.

Туз ионлари билан сув орасида бўладиган ва, одатда кучсиз электролит (кучсиз кислота, кучсиз асос ва асосли ёки кислотали ион) ҳосил бўлишига олиб келадиган ўзаро таъсир гидролиз деб аталади.

Гидролиз натижасида сувнинг диссоцилланиш мувозанати:



ўнг томонга силжийди.

Гидролиз процессида, албатта, туз катиони ва анионининг табиати (кутбловчилик таъсирини, ион радиуси, заряди, электрон жуфтга бўлган донорлик—акцепторлик қобилияти) катта роль ўйнайди.

Гидролиз тузни ҳосил қилган кислота ва асосларнинг кучига қараб турлича бориши мумкин. Ҳар қандай тузни асос билан кислотанинг ўзаро таъсирлашидан ҳосил бўлган маҳсулот деб қараш мумкин. Масалан NaOH билан HCl дан ҳосил бўлган ош тузи NaCl ни кучли асос ва кучли кислотанинг тузи деб қарашимиз керак. Na_2CO_3 кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган туздир. Al_2S_3 эса кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган ва ҳоказо. Кучли асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузларгина (масалан NaCl) гидролизланмайди. Кучли асос ва кучсиз кислотадан, кучсиз асос ва кучли кислотадан, шунингдек, кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузлар гидролизланади.

Гидролизнинг сабаби шундаки, тузнинг катион ва анионлари сувдаги H^+ ва OH^- ионларини боғлаб кам диссоцилланидиган модалар ҳосил қилиши туфайли $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ мувозанатни ўнг томонга силжитади. Масалан, кучли кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузлар эритмада гидролизланмайди, чунки бу ҳолда сувнинг ионлари боғланмайди.

1. Кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган туз гидролизланганда эритма ишқорий реакция кўрсатади. Масалан:



ски



қисқартирилган шаклда:



Na_2CO_3 каби тузлар икки босқич билан гидролизланади:



Лекин бу ҳолда асосан биринчи босқич боради; иккинчи босқич жуви кучсиз содир бўлади.

Эритмада ортиқча гидроксид ионлари ҳосил бўлади, шунинг учун сода эритмаси ишқорий реакция кўрсатади.

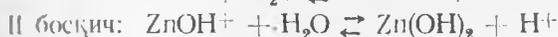
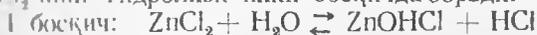
II. Кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузлар гидролизланганда эритма кислотали реакция кўрсатади. Масалан:



ёки ион шаклда қуйндагича ёзилади:



ZnCl_2 нинг гидролизи икки босқичда боради:



Лекин бу ерда ҳам гидролиз асосан биринчи босқич билан боради.

III. Кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузлар гидролизланганда кучсиз асос ва кучсиз кислота ҳосил бўлади. Масалан:



Al_2S_3 нинг гидролизи тўлиқ равишда боради:



Эритма муҳитининг кислотали ёки ишқорий бўлиши гидролиздан ҳосил бўлган кислота ва асоснинг нисбий кучига боғлиқ. Кислота кучлироқ бўлса, эритма кучсиз кислотали реакция кўрсатади; асос кучлироқ бўлса, эритма кучсиз ишқорий реакция намоян қилади.

Аммоний ацетат гидролиздан ҳосил бўладиган кислота (CH_3COOH) ва асоснинг (NH_4OH нинг) кучлари диссоциация константалари ($1,8 \cdot 10^{-5}$) бир-бирига тенг, шу сабабли бу эритманинг рН 7 га тенгдир, у нейтрал реакцияга эга.

79-§. Гидролиз даражаси ва гидролиз константаси. Гидролиз процесси қайтар процесс бўлганлиги сабабли, уни массалар таъсири қонуни асосида талқин қилиш мумкин. Уни миқдорий жиҳатидан характерлаш учун гидролиз даражаси ва гидролиз константаси деган тушунчалар киритилган. Гидролизланган туз молекулалари сонининг эритилган туз молекулалари сонига бўлган нисбати тузнинг гидролизланиш даражаси деб аталади ва h билан белгиланади.

$$h = \frac{\text{гидролизланган молекулалар сони}}{\text{эритилган туз молекулалари сони}}$$

Гидролизланиш даражаси ва гидролизланиш константаси орасидаги боғланиш қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{h^2}{(1-h)} \cdot C_0$$

бу ерда C_0 тузнинг дастлабки концентрацияси.

Кўпчилик ҳолларда гидролизланиш даражаси жуда кичик бўлади. Шунинг учун юқоридаги формулани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_{\text{гидр}} = h^2 \cdot C_0; \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_0}}$$

Лекин гидролиз даражаси катта бўлган ҳолларда бундай қилиш мумкин эмас.

Тузларнинг гидролиз даражаси тузнинг табиатига, эритма концентрациясига ва температурага боғлиқ. Кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузларнинг гидролиз даражаси айниқса катта бўлади. Температурану кўтарилганда гидролиз даражаси ортади чунки сувнинг $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ мувозанати ўнгга силжийди. Ёшлан тузларнинг одатдаги шароитда бормайдиган гидролиз босқичлари юқори температурада содир бўлади. Масалан: одатдаги шароитда FeCl_3 гидролизнинг фақат I босқичи боради:



Лекин эритма қайнатилса, унинг II босқичи



ва ҳатто III босқичи



ҳам содир бўлади.

Эритма суюлтирилганида гидролиз даражаси ортади. Буни SbCl_3 гидролизиди кўриш мумкин:



агар бу тузнинг эритмасига кўшимча сув кўшсак мувозанат ўнгга силжийди ва чўкма ҳолида $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (ёки SbOCl — антимонил хлорид) чўкади.

Гидролиз константаси гидролитик процесснинг мувозанат константасини кўрсатади. Кучсиз асос ва кучли кислотадан ташкил толган тузнинг гидролиз константаси $K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{МОН}}}$ ва гидролиз даражаси $h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{МОН}} \cdot C}}$ билан ифодаланади бу ерда МОН асоснинг формуласидир. C — концентрацияси.

Демик, кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузларнинг гидролизланиш константасини топиш учун сувнинг ион кўпайтимасини асоснинг диссоциланиш константасига бўлиш керак.

Кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузнинг гидролиз константаси ва гидролиз даражаси қуйидагича ёзилади:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{HA}}} \quad h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{HA}} \cdot C}}$$

бу ерда K_{HA} — кучсиз кислотанинг диссоциланиш константаси, C — концентратсияси.

Демак, кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузнинг гидролизланиш константасини топиш учун сувнинг ион кўпайтмасини кислотанинг диссоциланиш константасига бўлиш керак.

Кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузларнинг гидролиз константаси ва гидролиз даражаси қуйидагича ифодаланиди:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{мон}} \cdot K_{\text{на}}}; \quad \frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{на}} \cdot K_{\text{мон}}}}$$

Демак, кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузнинг гидролизланиш константасини топиш учун, сувнинг ион кўпайтмасини кислота ва асоснинг диссоциланиш константалари кўпайтмасига бўлиш керак.

Мисол. Натрий ацетатнинг 0,02 моляр эритмасидаги $K_{\text{гидр}}$ ва h топилиши.

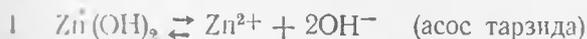
$$\text{Ҳисоб: } K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{на}}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10};$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{на}} \cdot C}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,02}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ ёки } 1,7 \cdot 10^{-2} \%$$

80-§. Амфотер гидроксидлар. Сувда ёмон эриб, кислоталар билан ҳам, ишқорлар билан ҳам реакцияга киришадиган гидроксидлар амфотер гидроксидлар деб аталади. Уларнинг умумий формуласи $\text{Me}(\text{OH})_n$ шаклида ёзилиши мумкин (Me -металл, $n=2, 3, 4$). Булар жумласига



ва бошқалар киради. Амфотер гидроксид эритмада ҳам кислота, ҳам асос тарзида диссоциланади. Масалан:



Агар амфотер гидроксид чўкмаси устига сув қуйиб унинг устига кислота қуйсак, мувозанат ўнг томонга силжиб рух гидроксид эрийди.



Агар ишқор қушилса, мувозанат ўнг томонга силжийди ва рух гидроксид эриб кетади:



Амфотер гидроксидларнинг диссоциланишини умумий шаклда қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Бу ерда ЭОН—амфотер гидроксид молекуласи.

Агар ЭОН фақат кислота бўлганида эди, унинг таркибидаги Н—О боғланишнинг полярлиги Э—О боғланишникига қараганда кучлироқ бўлар эди. Масалан H_4SiO_4 , H_3PO_4 , H_2SO_4 ва HClO_4 ларда шундайдир. Шу сабабли шу моддалар сувдаги эритмаларда фақат кислота тарзида диссоциланади.

Агар ЭОН асосдан иборат бўлса, унинг молекуласида Э—О боғланишнинг полярлиги Н—О боғланишникига қараганда кучли бўлади. Шунинг учун NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ лар асос тарзида диссоциланади. $\text{Al}(\text{OH})_3$ да Э—О боғланишнинг полярлиги Н—О боғланишникига яқин туради, шунга кўра алюминий гидроксид амфотер хосса намоён қилади:



Алюминий гидроксид HCl билан реакцияга киришганида мувозанат ўнг томонга силжиб AlCl_3 ҳосил бўлади. У NaOH билан реакцияга киришганида мувозанат чап томонга силжиб натрий алюминат NaAlO_2 ҳосил бўлади.

81- §. Элемент гидроксидининг диссоциланиш характери билан унинг ион заряди ва ион радиуси орасидаги боғланиш. Гидроксидларнинг диссоциланиши кислотали, ишқорий ва амфотер характерга эга бўлиши мумкин.

Э (О—Н)_n нинг қандай диссоциацияланиши Э—О ва О—Н боғланишларнинг бир-бирига нисбатан пухталигига боғлиқ. Агар Э—О боғланиш пухтароқ бўлса, диссоциация О—Н боғланишнинг узилиши билан бошланади: ва Н ионлар ажралади: натижада гидроксид Э (ОН)_n кислота характерига эга бўлади. Агар аксинча, О—Н боғланиш пухтароқ бўлса Э—О боғланиш узилиб Э (ОН)_n да Эⁿ⁺ ва n OH⁻ ионлари ҳосил бўлади. Бинобарин, асос хоссаси намоён бўлади.

Қосселнинг фикрича элементнинг ион заряди қанчалик катта ва ион радиуси қанчалик кичик бўлса, Э—О боғланиш шунчалик кучли О—Н боғланиш эса, шунчалик кучсиз бўлади, чунки Эⁿ⁺ зарядининг ортиши ва Эⁿ⁺ радиусининг кичиклашуви билан ион водород ионига кучлироқ қаршиллик кўрсата боради. Демак, айни гидроксидни ҳосил қилган элементнинг ион заряди ортиб, ион радиуси кичиклашган сари гидроксиднинг кислотали хоссаси ортиб боради. Шунга кўра кучли кислоталарни ҳосил қилувчи элементлар диварий системанинг юқори қисмидаги ўнг томонни эгаллайди.

Аксинча агар айни гидроксидни ҳосил қилган элементнинг ион заряди камайиб, радиуси ортиб борса, гидроксидда асос хоссаи кучаяди.

Масалан, Д. И. Менделеев даврий системасининг III давр элементлари Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl нинг гидроксидларини олсак, NaOH, Mg(OH)₂ асос хоссаи билан — Al(OH)₃ амфотер гидроксид хоссаиغا — H₄SiO₄, H₃PO₄, H₂SO₄ ва HClO₄ кислота хоссаиغا эга.

NaOH дан HClO₄ га ўтган сайин асослик хосса камайиб, амфотерликка, сунгра кислоталикка айланади, HClO₄ барча кислоталар ичида энг кучли кислотадир.

Коссоль назарияси бир элемент турли гидроксидларининг кислота—асослик хоссаиларини аниқлашга ҳам ёрдам беради. Масалан Mn(OH)₂ — Mn(OH)₃ — Mn(OH)₄ — H₂MnO₄ — HMnO₄ каторида чапдан ўнгга ўтган сайин марганецнинг ион радиуси камайиб, оксидланиш даражаси ортиб боради. Шунга кўра, Mn(OH)₂ билан Mn(OH)₃ кучсиз асослар бўлиб Mn(OH)₄ — амфотер хоссага эга; H₂MnO₄ ва HMnO₄ лар эса кислоталардир.

82- §. Эрувчанлик кўпайтмаси. Кўпчилик электролитлар сувда яхши эрийди. Фақат баъзи тузлар (AgCl, BaSO₄ ва бошқалар) ёмон эрийди. Биз мутлақо сувда эримайдиган моддалар бўлмайди, десак ҳеч қандай муболага қилмаган бўламиз. Баъзи кучли электролитлар сувда ёмон эрийди. Бундай моддалар кам эрса ҳам, эритмада фақат ионлар ҳолида бўлади.

Ёмон эрийдиган электролитларнинг эрувчанлиги уларнинг эрувчанлик кўпайтмаси билан характерланади.

Масалан, AgCl нинг эрувчанлик кўпайтмасини кўриб чиқамиз. Фараз қилайлик, бир стакан тубига AgCl чўкмаси қўйилган бўлиб унинг устига сув солайлик. AgCl заррачалари кристаллдан ажралиб сувга ўта бошлайди. Бу процесснинг тезлиги массалар таъсири қонунига мувофиқ:

$$v_1 = k_1 [AgCl]$$

билан ифодаланади. Эритмада бу процессга қарши процесс ҳам боради. Ag⁺ ионлари билан Cl⁻ ионлари бирикиб қайтадан AgCl га ўта бошлайди. Унинг тезлиги

$$v_2 = k_2 [Ag^+][Cl^-]$$

шаклидадир.

Маълум вақт ўтгач, система мувозанат ҳолатига келади. У ҳолда $v_1 = v_2$ бўлади.

$$k_1 [AgCl] = k_2 [Ag^+][Cl^-]$$

AgCl кам эрийдиган модда бўлгани учун унинг концентрацияси [AgCl] ни ўзгармас катталиқ деб қабул қилиш мумкин. У ҳолда: ифодасининг чап томондаги ҳадини ўзгармас қиймат ЭК билан белгилан мумкин; натижада

$$ЭК = [Ag^+][Cl^-]$$

ифодаси келиб чиқади. Бу тенгламадаги ЭК — эрувчанлик кўпайтмаси номи билан юритилади. Умумий ҳолда, ёмон эрийдиган электролит АВ нинг эрувчанлик кўпайтмаси қуйидагича ифодаланади:

$$ЭК = [A^+][B^-]$$

Бу ерда $[A^+]$ ва $[B^-]$ айни электролитнинг тўйинган эритмасидаги A ва B ионларининг концентрациялари.

Демак, *оз эрийдиган электролитнинг тўйинган эритмасидаги ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси айни температурада ўзгармас миқдордир.*

Бу миқдор эрувчанлик кўпайтмаси деб аталади.

Эрувчанлик кўпайтмаси (ЭК)—қондаси эритмада ионлар миқдори ҳақида фикр юритишга имкон беради. Масалан, агар $NaCl$ нинг тўйинган эритмасига HCl гази юборилса, эриган ҳолатдаги $NaCl$ нинг анчагина қисми чўкмага тушади. Чунки эритмада қарор топган



мувозанат, HCl киритилганида, Cl^- ионларининг концентрацияси ошиб кетганлиги сабабли чап томонга силжийди. ЭК—қондасидан иккита хулоса келиб чиқади.

1) Агар айни эритмадаги ионлар концентрациялари кўпайтмаси $[A^+][B^-]$ шу модда AB нинг ЭК сидан катта бўлса, чўкма ҳосил бўлади; 2) агар оз эрийдиган кучли электролит эритмасида ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси $[A^+][B^-]$ шу модданинг ЭК сидан кичик бўлса, чўкма тушмайди. *Айни электролитнинг ЭКси қанчалик кичик бўлса, у модда сувда шунчалик оз эрийди.*

Эрувчанликни ҳисоблаш. Агар айни электролитнинг ЭК—си маълум бўлса, унинг эрувчанлигини топиш мумкин. Электролитнинг эрувчанлиги тўйинган эритманинг концентрацияси бўлиб *моль/л* ёки *г/л* лар билан ифодаланади. Катсион ва анионларнинг эрувчанлиги $\frac{g\text{-ион}}{l}$ ёки *г/л* ларда ўлчанади.

Мисол. $BaSO_4$ нинг эрувчанлик кўпайтмаси $1,10 \cdot 10^{-10}$ га тенг $BaSO_4$ нинг ва Ba^{2+} ҳамда SO_4^{2-} ионларининг эрувчанликлари топилин.

Еч иш. $BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$

Печа *г-моль* $BaSO_4$ эриса, уларнинг ҳаммаси Ba^{2+} ва SO_4^{2-} ионларига айланади:



Бу электролит учун:

$$ЭК = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = x^2$$

Бу ерда x —эрувчанлик

$$x = \sqrt{ЭК} = \sqrt{1,10 \cdot 10^{-10}} = 1,03 \cdot 10^{-5}$$

Ba^{2+} ионининг эрувчанлиги $1,03 \cdot 10^{-5} \frac{g\text{-ион}}{l}$ ёки

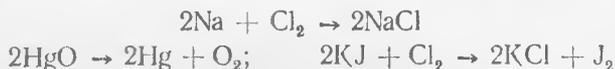
$$1,03 \cdot 10^5 \cdot 137,34 = 1,41 \cdot 10^{-3}$$

$$SO_4^{2-} \quad 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л ёки } 1,03 \cdot 10^{-5} \cdot 96 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$

$$BaSO_4 \text{ нинг эрувчанлиги } 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л ёки } 1,03 \cdot 10^5 \cdot 233,4 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$

ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ПРОЦЕССЛАРИ

83- §. Оксидланиш қайтарилиш реакциялари. Қуйидаги реакцияларда иштирок этаётган элементлардан бир қисмининг валентлиги албатта ўзгаради. Масалан:

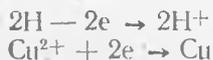


реакцияларида натрий, сёмсб, йод ва хлорнинг валентликлари ўзгаради.

Бирор реакцияда иштирок этаётган элементларнинг валентликлари ўзгарса, бу реакция оксидланиш-қайтарилиш реакциялари жумласига киради. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида ёки электронлар бир атомдан иккинчи атомга батамом кўчиб ўтиши, ёки бир атомнинг электрон булутининг зичлиги камайиб, иккинчи атомники ортиши мумкин. Масалан, натрий билан хлор ўзаро таъсирлашганда натрий атоми электрон йўқотади, хлор атоми электрон қабул қилади, яъни 1 электрон натрий атомидан хлор атомига батамом кўчиб ўтади. Водород хлор билан реакцияга киришганда водород атомининг электрон булутининг зичлиги камаяди, хлор атоминики кучаяди. Лекин шартли равишда бу ерда ҳам «водород электрон беради» «хлор электронни қабул қилади» дейиш мумкин. Шундай қилиб бирор атом, молекула ёки ион ўзидан электрон йўқотса, бу процесси оксидланиш деб юритилади; бирор атом, молекула ёки ион ўзига электрон қабул қилса, қайтарилиш деб аталади.



реакциясида водород оксидланади, мис эса қайтарилади, водороднинг иккала атоми ўзидан иккита электрон беради, мис атоми бу икки электронни ўзига қабул қилади:



Ўзидан электрон берган атом, молекула ёки ион—қайтарувчи, ўзига электрон қабул қилган заррача эса оксидловчи деб аталади. Айни мисолимизда водород қайтарувчи, мис иони оксидловчидир.

Оксидланиш процесси билан қайтарилиш процесси бир вақт давомида содир бўлади; масалан, водород оксидланаётган вақтда мис иони қайтарилади.

Д. И. Менделеев даврий системасидаги элементларнинг оксидловчилик ва қайтарувчилик хоссалари даврий равишда ўзгаради. Масалан, ишқорий металллар қайтарувчилар жумласига, галогенлар оксидловчилар жумласига киради.

Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари уч типга бўлинади: 1) молекулалараро (ёки ионлараро) реакциялар, 2) молекуланинг (ёки ионнинг) ўзида содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш процесслари, 3) оксидловчилик ва қайтарувчилик ролини айна заррачаларнинг ўзлари бажарадиган диспропорцияланиш реакциялари.

Молекулалараро оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида оксидловчи элемент бир модда таркибида, қайтарувчи элемент иккинчи моддада бўлади; масалан $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$

Молекулаларнинг ўзида содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида оксидловчи элемент ҳам, қайтарувчи элемент ҳам биргина молекула таркибида учрайди. Масалан:



Бу ерда Cl^{+5} оксидловчи, O^{-2} эса қайтарувчидир. Диспропорцияланиш реакцияси учун



мисол бўла олади. Бу ерда оксидловчи ҳам Mn^{+6} , қайтарувчи ҳам Mn^{+6} дир. Реакциянинг мохияти шундаки, Mn^{+6} билан Mn^{+6} ўзаро таъсир этганида электронлар бирдан иккинчисига ўтиб, бирининг валентлиги ошади, иккинчисиники пасаяди.

84- §. Оксидланиш даражаси. Оксидланиш реакцияларини талқин қилишда валентлик тушунчаси ўрнида «оксидланиш даража» тушунчаси ишлатилади.

Айни бирикма батамом ионли тузилишга эга деб фараз қилинганда унинг таркибидаги бирор элементнинг шартли заряди шу элементнинг оксидланиш даражаси деб аталади.

Элементларнинг оксидланиш даражасини аниқлашда доим кислороднинг оксидланиш даражасини -2 , водородникини $+1$ деб қабул қилинади, металл ионларининг оксидланиш даражаси уларнинг зарядига баравар дб олинади. Масалан, H_2O да Н нинг оксидланиш даражаси $+1$, кислородники -2 дир. KJ да калийники $+1$, йодники -1 дир.

NH_3 да N^{-3} , водород H^{+1} ва ҳоказо. Эркин элементларнинг оксидланиш даражаси 0 га тенг деб қабул қилинган. Мураккаб модда таркибидаги бирор элементнинг оксидланиш даражасини аниқлаш учун ҳар қандай молекула таркибида бўлган барча атомларнинг оксидланиш даражаларини йингидиси нолга тенглигини назарда тутини керак. Масалан, хромат кислота (H_2CrO_4) таркибида бўлган водород атомининг оксидланиш даражасини аниқлаш зарур бўлсин. Бунинг учун водороднинг оксидланиш даражасини $+1$ ва кислородникини -2 деб олиб, хромнинг оксидланиш даражаси « x » ни қуйндаги тенглама асосида топамиз:

$(+1) \cdot 2 + x + (-2) \cdot 4 = 0$ бундан $x = +6$. Шу йўл билан H_2SO_4 да S нинг оксидланиш даражаси $+6$, KMnO_4 да марганецники $+7$ га тенглигини аниқлаш мумкин.

Атомларнинг оксидланиш даражалари $+$, $-$, 0 ва ҳатто каср сонларга тенг бўлиши мумкин. C_2H_2 да C нинг оксидланиш даражаси -1 га, $K_4[Ni(CN)_4]$ да Ni нинг оксидланиш даражаси нолга тенгдир.

Кўпчилиқ ҳолларда молекула таркибидаги атомларнинг оксидланиш даражалари уларнинг валентликларига, яъни айни элемент ҳосил қиладиган ҳақиқий боғланишлар сонига тенг бўлмайди. Органик бирикмаларда углероднинг валентлиги 4 га тенг, лекин углероднинг оксидланиш даражаси турли бирикмаларда турличадир. Масалан: CH_4 да углероднинг оксидланиш даражаси -4 CO_2 га да $+2$ га $HCOH$ да нолга $HCOOH$ да $+2$ га, C_2H_4 да -2 га тенгдир. Бунинг сабаби шундаки, «оксидланиш даражаси» бу формал тушунча: бунда поляри ва ковалент бирикмаларни ҳам ион бирикма деб қаралади, у ҳақиқий боғланишларни акс этмайди. Лекин шунга қарамай бу тушунча химияда кўп масалаларни ечишда катта ёрдам беради. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари натижасида оксидловчининг оксидланиш даражаси камаяди, аксинча, қайтарувчининг оксидланиш даражаси ортади. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини талқин қилишда албатта, бу атом (ёки фалон ион) оксидловчи, бу атом (ёки фалон ион) қайтарувчи эканлигини яна кўрсатиш талаб қилинади.

Кўпинча биз бирикма таркибига қараб, қайси модда қайтарувчи, қайси модда оксидловчи эканлиги ҳақида фикр юритамиз. Масалан олтинугуртнинг бир неча бирикмалари SO_3 , SO_2 , S , H_2S ни қараб чиқайлик. SO_3 да олтинугуртнинг оксидланиш даражаси $+6$ га тенг. У фақат оксидловчи бўлиши мумкин, чунки унинг оксидланиш даражаси $+6$ дан ортиқ бўлолмайди; у пасайишигина мумкин. H_2S да олтинугуртнинг оксидланиш даражаси -2 га тенг. У бундан паст бўлолмайди. Бинобарин таркибларида S^{-2} бор бўлган моддалар фақат қайтарувчилик ролини бажара олади. Энди S ва SO_2 га келсак, улар билан реакцияга киришаётган бошқа моддаларнинг табиатига қараб, улар ё оксидловчи, ё қайтарувчи бўлишлари мумкин.

Лаборатория ва техникада кенг равида қўлланиладиган оксидловчилар жумласига—фтор, хлор, бром, йод концентранган HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 , Na_2O_2 , калий перманганат, калий бихромат, зар суви ва ҳақозолар қиради. Оксидловчи модда молекуласи таркибида кўпинча бирор элемент юқори оксидланиш даражага эга бўлади.

Масалан, калий перманганатда марганецнинг оксидланиш даражаси $+7$ га тенг.

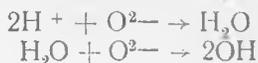
Қайтарувчилар сифатида — водород, калий йодид, эркин металллар, углерод (II)-оксид, сульфит ангидрид, водород сульфид, натрий сульфит $LiAlH_4$ ва бошқалар қўлланилади.

85-§. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг тенгламаларини тузиш усуллари. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини характерловчи тенгламалар тузишда қуйидаги қондаларга риоя қилиш керак:

1) Қайтарувчи модданинг атом ёки ионлари йўқотган электронларининг умумий сони оксидловчи модда қабул қилган электронларининг умумий сонига тенгдир;

2) реакцияда иштирок этган ҳар қайси элемент атомларининг сони тенгламанинг чап томонида қанча бўлса, ўнг томонида ҳам ўшанча бўлади: чап томонидаги зарядларнинг алгебраик йиғиндиси ўнг томонидагиларникига тенг бўлиши керак.

3) агар оксидланиш-қайтарилиш реакцияси натижасида O^{2-} ионлар ҳосил бўлса, улар кислотали муҳитда водород ионлар билан бирикиб сув молекулаларига айланади; ишқорий ёки нейтрал эритмаларда эса гидроксил ионларни ҳосил қилади:

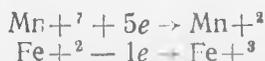


Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг тенгламаларини икки усулда тузилади; биринчи усул—қайтарувчи йўқотган умумий электронлар сонини оксидловчи қабул қилган барча электронлар сони билан бараварлаш методи бўлиб, буни «электрон баланс усули» дейилади; иккинчиси — «ион-электрон усул» дур. Бу методда аввал оксидланиш ва қайтарилиш процессларнинг ҳар бири учун алоҳида-алоҳида ионли тенгламалар тузилади; сўнгра бу тенгламаларни мувофиқ коэффициентларга кўпайтирилади ва уларни бир-бирига қўшиб, йиғиндисини топилади. Иккала методни қараб чиқамиз.

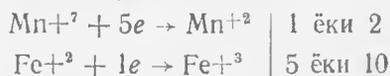
Электрон баланс усули. 1. Энг аввал, оксидланиш даражаси ўзгарган элементларни ёзиб оламиз, масалан:

$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$
реакциясида Mn нинг оксидланиш даражаси +7 дан +2 га ўтди; темирники +2 дан +3 га ўтди.

2. Оксидланиш-қайтарилиш схемасини тузамиз: марганец қайтарилди, у ўзига 5 электрон қўшиб олди; Fe^{2+} оксидланди, у ўздан бир электрон беради:



Марганецнинг ҳар бир атоми 5 тадан электрон олди; темирнинг ҳар қайси атоми фақат биттадан электрон берди. Баланс қилиш учун схемани қуйидагича кўчириб ёзамиз:



3. Схемадаги оксидловчи ва қайтарувчи моддаларнинг формуллари олдинга бу топилган коэффициентларни қўямиз:



4. Реакцияда иштирок этган бошқа бирикмалар учун коэффициентлар танлашда тенгламанинг ўнг ва чап томонларини бир-бири билан таққослаб чиқишга тўғри келади.

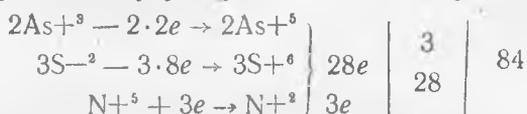
Энг охири тенглама қуйидаги шаклда ёзилади:



Иккинчи ҳол. Агар бир модда молекуласида иккита элемент атомлари қайтарувчилик хоссаларини намоён қилса, баланс шқаришда қайтарувчи таркибидаги барча атомлар йўқотган электронлар сонининг йиғиндиси ҳисобланади. Масалан,



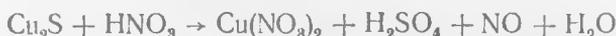
реакцияси учун қуйидагича схема тузиш керак:



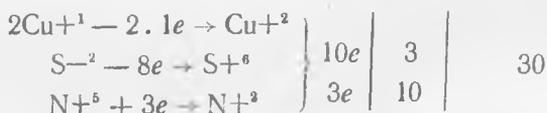
Демак, As_2S_3 нинг учта молекуласи йўқотган 84 электронни HNO_3 нинг 28 та молекуласи қабул қилади; шунинг учун тенглама қуйидаги коэффициентларга эга бўлади:



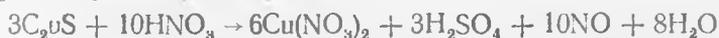
Учинчи ҳол. Агар бирор элемент оксидланиш-қайтарилиш реакцияси натижасида икки бирикма таркибида учраб, уларнинг бирида ўзининг оксидланиш даражасини ўзгартириб, иккинчисида ўзгартирмаса, схема тузишни оксидланиш даражасини ўзгартирган бирикмадан бошлаймиз, сўнгра, оксидланиш даражаси ўзгармаган бирикмаларнинг молекулалари сонини ҳисобга оламиз. Масалан:



реакцияси учун қуйидагича оксидланиш-қайтарилиш схемалар тузиш керак:



Демак, 3 та Cu_2S молекуласи йўқотган 30 та электронни 10 та HNO_3 молекуласи қабул қилади:



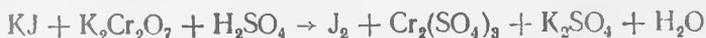
6 мис атоми билан бириккан 12 та NO_3 ни назарда тутсақ, тенглама қуйидагича ёзилади:



Ион—электрон методи. Бу методдан фойдаланиш учун энг аввал реакция тенгламасининг схемасини ионли шаклда ёзиб олиш керак. Бунда оз диссоциланадиган ва чўкмага тушган моддалар, ионлар шаклида ёзилмайди.

Масалан H_2S нинг кислотали муҳитда $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ билан оксидланиш реакциясини кўриб чиқайлик.

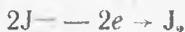
Реакция схемаси:



Бу схемани ион шаклда ёзайлик:



Бу реакцияда J^{-} қайтарувчи бўлиб, у оксидланади:



$Cr_2O_7^{2-}$ иони эса оксидловчидир, у қайтарилиб Cr^{3+} ионга айланади; бихромат ион таркибидаги 7 та кислород атоми 14, та H^{+} ион билан бирикиб 7 молекула сув ҳосил қилади:

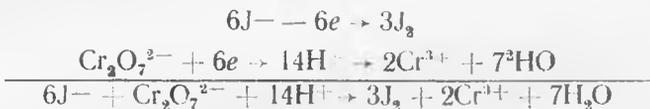


тенгламанинг чап қисмида ҳам, ўнг қисмида ҳам, мусбат зарядлар йисиндиси +6 га тенг (чап томонга — 2 — 6 + 14 = +6, ўнг томонда эса +3 · 2 = 6).

Шу тариқа айрим-айрим реакциялар ёзилганидан кейин улардан бирининг таълиғига иккинчинини ёзиб, баланс қилинади:



Бундан кейин бу тенгламаларни топилган коэффицентларга кўпайтирилади ва бир-биринга қўшилади:



Шундай қилиб топилган оксидланиш-қайтарилш реакция тенгламасининг ионли формасидан унинг молекуляр формасига ўтиши кўрини эмас:



Кўпчилик ҳолларда, оксидловчи ёки қайтарувчи модда фақат муайян (ё кислотали, нейтрал ё ишқорий) муҳитдагина реакцияга киришади; агар зарурий муҳит яратилмаса, реакция исталган йўналишда бормаслиги ҳам мумкин. Базан муҳитнинг рН и ўзгарганда оксидланиш-қайтарилш реакцияси ўз йўналишини ўзгартириб тескари йўналишда содир бўлади. Масалан:



реакцияси ишқорий муҳитда тез боради; агар бу реакция олиб борилаётган муҳитнинг рН ини 1 га тенглаштирилса, реакция тескари йўналишда боради:

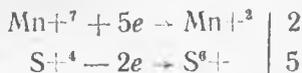


Лабораторияда ишлаётганда кислотали муҳит ҳосил қилиш учун асосан H_2SO_4 дан ишқорий муҳит ҳосил қилишда $NaOH$, KOH лардан фойдаланилади.

Калий перманганатнинг K_2SO_4 билан қайтарилишида муҳитнинг таъсирини кўриб чиқамиз: а) кислотали муҳитда реакция қуйидаги тенгламага мувофиқ боради:



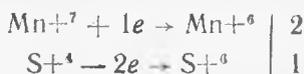
ишқи кислотали муҳитда марганец Mn^{+7} дан Mn^{+2} га қадар қайтариллади:



б) ишқорий муҳитда марганец Mn^{+7} дан Mn^{+6} га ўтади:



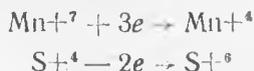
оксидланиш-қайтариллишнинг электрон схемаси бу ҳол учун қуйидагича ёзилади:



в) нейтрал муҳитда марганец Mn^{+7} дан Mn^{+4} га қайтариллади:



Бу реакциянинг электрон схемаси қуйидагича ёзилади:



86-§. Оксидланиш-қайтариллиш потенциали. Оксидланиш ва қайтариллиш реакцияларининг электрон назариясига мувофиқ қайтарувчи модда электронлар беради, оксидловчи модда эса бу электронларни бириктириб олади. Оксидланиш электрон йўқотиш, қайтариллиш—электрон бириктириб олиш демакдир.

Ҳар қандай гальваник элементнинг бир қутбда оксидланиш, иккинчи қутбда эса қайтариллиш процесслари боради. Масалан, Якоби элементда рух оксидланиб, вис қайтариллади. Модомики, гальваник элементларда оксидланиш-қайтариллиш процесслари булар экан, бундан ҳар қандай оксидланиш-қайтариллиш процессини электр энергияси олишнинг манбаи деб қараш мумкин: масалан, $FeCl_2$ иши $SnCl_2$ билан реакцияга киришиб, $FeCl_2$ гача қайтариллишини кўриб чиқайлик



(бу ерда Fe^{2+} оксидловчи Sn^{2+} қайтарувчи. Агар иккита платина пластинкасини олиб, бирини $FeCl_2$ эритмасига, иккинчисини $FeCl_3$ эритмасидан говак тўсиқ билан ажратилган $SnCl_2$ эритмасига туширсак, электр токи ҳосил қиламиз. Ток ўтган лақтда икки валентли қалай иккита электрон бериб, тўрт валентли қалайга айланади:



Уч валентли темир электрон бириктириб олиб, икки валентли темирга айланади: $2Fe^{3+} + 2e = 2Fe^{2+}$

Электр энергияси қалайнинг оксидланиши ва темирнинг қайтариллиши натижасида вужудга келади.

Агар эритмада бирор элементнинг оксидланган ва қайтарилган бирикмалари бўлса, бундай эритма оксидланиш ва қайтариллиш (ред-окс) системаси деб аталади. Бундай эритмада оксидланган ва қайтарилган формалар орасида мувозанат ҳарор топади, чунки бири электрон беришга, иккинчиси электрон бириктириб олишга интилади.

Гед-окс системага туширилган индифферент (инерт) электрод потенциали оксидланиш-қайтарилиш потенциали деб аталади. Бу ҳол учун Нернст формуласи тубанди шаклда ёзилади:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

бу ерда [Ox] оксидланган форма концентрацияси, [Red] қайтарилган форма концентрацияси, E_0 -нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциали, яъни оксидланган ва қайтарилган формаларнинг концентрациялари бир-бирига баравар бўлган эритмага туширилган платина электроднинг потенциали. Масалан: $E_0, 25^\circ\text{C}$ да Sn^{4+} ва Sn^{2+} системаси учун +0,150 вольтга Fe^{3+} ва Fe^{2+} системаси учун эса +0,77 вольтга тенг.

14-жадвалда 25° да баъзи оксидланиш-қайтарилиш электродларининг нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари кўрсатилган.

14-жадвал

Баъзи системаларнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари
(Сувдаги эритмаларда, 25°C да)

Оксидланган форма	Электронлар сон	Қайтарилган форма	Потенциал вольт ҳисобида
S (қаттиқ)	2	S^{2-}	-0,51
$\text{H}_2\text{SO}_2 + 4\text{H}^+$	4	$\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,91
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	1	$\text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46
$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+$	2	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$	-0,36
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,08
2H^+	2	H_2	0
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	2	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	4	4OH^-	+0,40
J_2	2	2J^-	+0,53
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,57
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,77
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	1	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,81
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	1	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
Br_2	2	2Br^-	+1,07
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	4	$4\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,28
Cl_2	2	2Cl^-	+1,36
$2\text{ClO}_3^- + 4\text{H}^+$	2	$\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,50
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	6	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{Cr}^{3+} +$	1	Cr^{2+}	-0,41
Sn^{4+}	2	Sn^{2+}	0,150
Cu^{2+}	1	Cu^+	+0,153
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2	2SO_4^{2-}	+1,98
$\text{NaBiO}_3 + 6\text{H}^+$	2	$\text{Bi}^{3+} + \text{Na}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,80
Co^{3+} (қаттиқ)	1	Co^{2+}	+1,82
Tl^{3+}	2	Tl^{2+}	+1,28
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+$	2	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
F_2	2	2F^-	+2,85
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,486

Икки оксидланиш-қайтарилиш системасидан ҳосил бўлган занжирнинг электр юритиш кучи икки нарсага: 1) системаларнинг нормал оксидлаш потенциаллари-га, 2) ҳар қайси электрод туширилган идишдаги оксидланган ва қайтарилган формаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

Агар бу электродлардан гальваник элемент тузилса, 13-кадвалда юқорида қўйилган электрод манфий қутб (анод), пастроқда турган электрод эса мусбат қутб (катод) хизматини ўтайди. Мусбат электродда қайтарилиш манфий электродда эса оксидланиш процесси содир бўлади.

Системанинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали қанчалик катта бўлса, шундан оксидланган формаси шунчалик кучли оксидловчи хоссага эга бўлади.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари жуда катта илмий ва амалий аҳамиятга эга. Масалан, оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари қийматларидан фойдаланиб, биринчидан оксидланиш-қайтарилиш реакциянинг қайси йўналишда боришини олдиндан айта оламиз, чунки реакция йўналиши потенциаллар қийматларига ва моддаларнинг оксидланган ва қайтарилган формалари концентрацияларига боғлиқдир. Масалан, $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$ реакциясини олайлик. Бу реакцияда иккита оксидланиш-қайтарилиш реакцияси олайлик. Бу реакцияда иккита оксидланиш-қайтарилиш жуфтлари MnO_4^-/Mn^{2+} ва Fe^{3+}/Fe^{2+} иштирок этади. Булардан биринчиси оксидловчилик ролини, иккинчиси қайтарувчилик вазифасини бажаради. Бу жуфтларнинг нормал оксидлаш потенциаллари қуйидаги қийматларга эга:

$$E_0^I = 1,52 \text{ в}, \quad E_0^{II} = 0,77 \text{ в}.$$

Агар оксидловчи жуфтининг нормал электрод потенциалидан қайтарувчи жуфтининг нормал электрод потенциални олиб ташлаганимизда ҳосил бўладиган айрма мусбат қийматга эга бўлса, берилган оксидланиш-қайтарилиш реакцияси чиндан ўнгга томон кетади. Мисолимизда бу айрма $1,52 - 0,77 = 0,75 \text{ в}$ га тенг, у мусбат қийматга эга бўлгани учун реакция чапдан ўнгга кетади, дея оламиз. Иккинчидан оксидланиш-қайтарилиш процессларнинг мувозанат константасини ҳисоблашда ҳам, оксидланиш-қайтарилиш потенциаллардан фойдаланамиз, чунки

$$\lg K = \frac{(E_0^I - E_0^{II}) \cdot n}{0,058}$$

Бу формулада E_0^I ва E_0^{II} реакцияда иштирок этган оксидланиш-қайтарилиш жуфтларнинг нормал потенциаллари K —мувозанат константаси n —қайтарувчидан оксидловчига ўтган электронлар сони. Масалан:



реакциясининг мувозанат константаси

$$K = \frac{[Sn^{4+}] \cdot [Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2 \cdot [Sn^{2+}]}$$

ни ҳисоблаб чиқариш кийин эмас, чунки бу реакция учун $n=2$, $E_0^I = 0,77 \text{ в}$ $E_0^{II} = 0,15 \text{ в}$. Демак

$$\lg K = \frac{2(0,77 - 0,15)}{0,058} = 21 \text{ бундан; } K = 10^{21}$$

КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР

87-§. Умумий тушунча. Узоқ вақтлардан бошлаб олиб борилган тадқиқотлар натижасида XIX асрнинг охирларига келиб, барча химиявий бирикмалар икки туркумга бўлинди: буларнинг бири атом (ёки содда) бирикмалар ва иккинчиси молекуляр (ёки мураккаб) бирикмалар номини олди. Кейинроқ бир хил бирикмаларни биринчи тартибдаги бирикмалар, иккинчи хилларини эса юқори тартибдаги бирикмалар деб аталди. CuCl_2 , BF_3 , NH_3 , FeCl_3 каби моддалар биринчи тартибдаги бирикмалар қаторига киритилди; уларнинг ҳосил бўлиши валентлик қондасига бўйсунди. Юқори тартибдаги бирикмалар бирор содда бирикманинг бошқа бирор содда бирикма билан ўзаро бирикиши натижасида ҳосил бўлади. Масалан, мис хлорид эритмасига аммиак таъсир эттирилганида бу икки содда бирикмадан молекуляр бирикма ҳосил бўлади:



Вақт ўтиши билан юқори тартибдаги бирикмаларнинг сони кўпайиб борди. Кейинчалик юқори тартибли бирикмаларнинг нисбатан барқарорларини комплекс бирикмалар деб аталадиган бўлди. Тассэр 1798-йилда биринчи бўлиб комплекс бирикма ($\text{CoCl} \cdot 6\text{NH}_3$ ни) ҳосил қилди. Комплекс бирикмаларни ўрганиш шуни курсатдики, комплекс ҳосил бўлиш ҳодисаси айрим элементлардагина учрамасдан, балки Д. И. Менделеев даврий системасининг кўпчилиги элементларига мансуб бўлган муҳим ҳодисадир. *Комплекс бирикма шундай бирикмаки, унинг молекуласи (ёки иони) марказий атомга эга бўлиб, буни бир нечи ион ёхуд молекулалар, яъни лигандлар қуришаб туради.* Комплекс бирикма ҳатто эритмаларда ҳам ўзининг мустақиллигини сақлаб қолишга интилади, ионларга оз даражадагина диссоциланади. Марказий ионнинг мусбат заряди, уни қуришаб турган лигандлар манфий зарядларнинг йиғиндисидан ортиқ бўлса, бундай комплекс—катион комплекс марказий ионнинг заряди уни қуришаб турган лигандлар зарядларининг йиғиндисидан кичик бўлса, у ҳолда анион комплекс, марказий ионнинг заряди билан лигандлар зарядларининг йиғиндиси орасидаги айирма нолга тенг бўлса, нейтрал комплекс деб аталади. Комплекс бирикмалар техникада, медицинада, қишлоқ хўжалигида илм-фанда катта аҳамиятга эга.

Комплекс бирикмалар табиятда кўп тарқалган. Масалан, ўсимликларнинг яшил қисмида бўладиган ва фотосинтезни амалга оширувчи модда хлорофилл магнийнинг комплекс бирикмасидир; тирик ҳужайраларни кислород билан таъминлаб турувчи модда—қон гемоглобини—темирнинг комплекс бирикмасидир. Жуда кўп минераллар, алюминийкатлар—комплекс бирикмалардан иборат.

Комплексе бирикмалар ҳосил қилиш учун бирикми, алмашиши, оксидланиш-қайтарилиш реакцияларидан фойдаланилади.

Ҳосил қилинган комплекс бирикмени реакциялардан фойдаланишдан олтириб олиш ҳам катта аҳамиятга эга. Бунинг учун: 1) эритувчини бутлатиш орқали концентрланган реакциялар арашишма ҳосил қилиб, уни муз ва туз арашишмаси билан совитиб шу модданинг кичик кристаллини ташлаб комплексни кристаллга ўтказишдан; 2) реакциялар арашишмага комплексни эритмайдиган, лекин комплекс ҳосил бўлишида иштирок этган эритувчи билан яхши арашишадиган бошиқа бирор эритувчидан оз-оз қўша боришдан ва экстракция методидан фойдаланилади. Баъзан комплекс бирикма жуда тез ҳосил бўлади. Масалан, CuSO_4 эритмасига NH_4OH эритмаси қўшилиши биланоқ туққангори тусли комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]$ ҳосил бўлади. Реакциялар арашишмага этил спирт қўшиб бу комплексни кристалл ҳолида ажратиш мумкин. Бу бирикмада Cu^{2+} марказий ион, NH_3 —молекулалари эса лигандлардир.

Лекин, баъзан комплекс ҳосил қилиш учун тажрибани узоқ вақт зарурий шароитда олиб боришга тўғри келади. Баъзан бир комплекс ҳосил қилиш учун аввал шу элемент бошиқа комплексини олиб, сўнгра у билан тегишли реакцияларни ўтказиш натижасида мўлжалланган комплекс ҳосил қилинади. Масалан, $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ таркибли комплекс олиш учун $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ таркибли комплекснинг сувдаги эритмасини $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ эритмаси билан 2 соат 100° да қиздиришга тўғри келади.

Кейинги вақтларда металлларнинг комплексларини тайёрлаш учун сувсиз эритмалар кўп қўлланиладиган бўлди. Масалан CrCl_3 нинг сувдаги эритмасига этилендиамин $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ қўшиб $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ таркибли комплексни ҳосил қилиб бўлмади, лекин эфирдаги эритмада бу комплексни ҳосил қилиб кристалл ҳолида ажратиш мумкин бўлди.

Баъзан эритувчилар арашишмасидан фойдаланиш яхши натижалар беради. Масалан, дипиридилнинг спиртдаги эритмасини темир (II)-хлориднинг сувдаги эритмасига қўшиганимизда дарров $[\text{FeDip}_3]\text{Cl}_2$ таркибли комплекс ҳосил бўлади. (Бу ерда Dip α, α' -дипиридил молекуласи $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$).

Комплексе бирикмаларнинг ўзига хос суяқланиш, қайнаш температуралари, маълум эритувчиларда, хусусан, сувда эрувчанлиги ва ҳоказолари бўлади.

Булар ичида тадқиқотчилар эътиборини ўзига жалб этадиганлари қаторига комплексларнинг ранги, электр ўтказувчанлиги, оксидланиш-қайтарилиш хоссалари, спектрларининг турлари, магнит хоссалари киради.

Комплексе ҳосил қилувчи система рангининг ўзгаришини текшириш орқали кўпинча комплекс таркибини ва унинг барқарор ёки беқарор эканлигини аниқлаш мумкин. Комплексларнинг инфрақизил нур ютишини ўрганиш орқали комплекс таркибидаги атомлараро боғланиш характери билиб олиш мумкин.

88-§. Вернер назарияси. 1893 йилда А. Вернер комплекс бирик-

маларнинг тузилиши ҳақида оригинал назария яратди. Бу назария қуйидаги уч банддан иборат:

1) кўпчилик элементлар ўзларининг асосий валентликларидан ташқари, яна қўшимча валентликлар намоён қила олади;

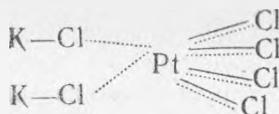
2) ҳар қайси элемент ўзининг асосий ва қўшимча валентликларини тўйинтиришга интилади.

3) марказий атомнинг қўшимча валентликлари фазода маълум йўналишга эга бўлади;

Вернер назарияси координацион назария деб аталади:

Вернернинг фикрича биринчи тартибдаги бирикмалар асосий валентликлар ҳисобига ҳосил бўлади. Комплекс бирикмалар эса қўшимча валентликлар ҳисобига ҳосил бўлади.

Масалан, $PtCl_4$ билан KCl бирикиб, $PtCl_4 \cdot 2KCl$ ни ҳосил қилганда Pt ва Cl атомлари ўзларининг асосий валентлигидан ташқари яна қўшимча валентликлар кўрсатади:



бу ерда ёппа чизиқлар асосий валентликни, пунктир чизиқлари қўшимча валентликни кўрсатади. Ҳозирги замон термини билан айтганда асосий валентлик — элементнинг айна бирикмадаги оксидланиш даражасини, қўшимча валентлик эса унинг координацион сонини кўрсатади. $PtCl_4 \cdot 2KCl$ да платинанинг асосий валентлиги 4 га қўшимча валентлиги 6 га тенгдир.

Комплекс таркибида марказий атом бевосита бириккан лигандлар орасидаги боғланишлар сони марказий атомнинг координацион сони деб аталади. Комплекста марказий атом билан лигандлар орасидаги барча боғланишлар бир хил кучга эга бўлади.

Марказий ионнинг координацион сони 1 дан 12 га қадар бўлиши мумкин. Лекин 8 дан катта координацион соғлар кам учрайди. Бир валентли элементларнинг координацион сони кўпинча 2 га тенг бўлади; масалан: $[Ag(NH_3)_2]Cl$; $K[Ag(CN)_2]$. Икки валентли элементларнинг координацион сони кўпинча тўртга, баъзан учга ва олтига тенг бўлади; масалан $Na[PbJ_3]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$, уч ва тўрт валентли элементларнинг координацион сонлари асосан олтига тенг, масалан: $K_3[Fe(CN)_6]$

Беш валентли элементларнинг координацион сони 7 га тенг бўлади; масалан, $K_2[NbF_7]$;

Умуман шуни айтиб ўтиш керакки, айна элементнинг координацион сони: элементнинг валентлигига, лигандлар эритмасининг концентрациясига ва марказий ион радиусининг лиганд радиусига бўлган нисбатига боғлиқ бўлади.

Магнуснинг кўрсатишига мувофиқ агар $R_m : R_l = 0,155$ бўлса, M нинг координацион сони 2 га тенг, агар $R_m : R_l$ нисбати 0,155

дан 0,225 гача бўлса M нинг координацион сони 3 га тенг. Агар $R_M : R_L$ нисбати 0,225 дан 0,414 гача бўлса, M нинг координацион сони 4 га тенг, агар $R_M : R_L$ нисбати 0,414 дан 0,732 гача бўлса M нинг координацион сони 6 га тенг, агар $R_M : R_L$ нисбати 0,732 дан 1,37 гача бўлса, M нинг координацион сони 8 га тенг бўлади (бу ерда R_M —марказий ион радиуси, R_L — лиганд радиуси).

Мисол. Al^{3+} ионинг радиуси 0,57 Å, фтор иони F^- нинг радиуси 1,13 Å. Алюминий ионинг координацион сони топилсин.

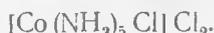
Ҳечиси: $R_M : R_L = 0,57 : 1,13 = 0,43$. демак, Al^{3+} нинг бу ердаги координацион сони 6 га тенгдир.

Марказий атом билан лигандлар—комплекснинг ички сферасини ташкил қилади. Масалан $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ да олти аммин кобальт билан бевосита бириккан бўлиб, учта хлор комплекснинг ташқи сферасига жойланади; ташқи сферадаги заррачалар ички сфера билан ионли боғланган бўлади. Масалан $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ни сувда эритилса, у тўртта ионга парчланади:



Бу эритмадаги хлорни кумуш нитрат билан $AgCl$ ҳолида чуқуртириш мумкин.

$CoCl_3 \cdot 5NH_3$ таркибли комплекснинг ички сферасига бешта аммин молекуласи ва битта хлор иони жойланади, иккита хлор иони ташқи сферада бўлади:



Бу модда эритмада фақат учта ионга парчланади. Унинг эритмасига кумуш нитрат қўшилганида ҳамма хлорнинг 2/3 қисмигина $AgCl$ ҳолида чуқмага тушади.

$CoCl_3 \cdot 4NH_3$ таркибли комплекс фақат иккита ионга парчланади:

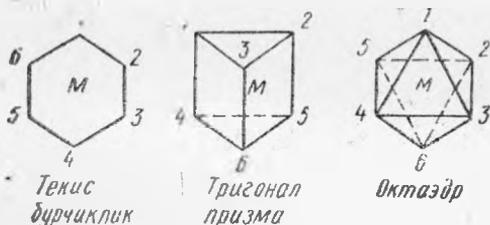


Кумуш нитрат таъсир эттирилганда хлорнинг фақат 1/3 қисми чуқади. $CoCl_3 \cdot 3NH_3$ таркибли комплекс алоҳида уринни эгаллайди. Вернер назариясига биноан унинг формуласи $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ дир. У сувда эритилганда ионларга парчаланмайди.

Вернер яна лиганднинг координацион сифими дегни тушунчани киритди. Айни лиганд комплекснинг ички сферасида марказий ион атрофида неча жойни банд қилса, бу сон шу лиганднинг координацион сифими деб аталади. Масалан $K_4[Fe(CN)_6]$ да CN^- ионининг координацион сифими бирга тенг, чунки бир CN^- иони темир иони атрофида йўл қўйилган олтига уридан фақат биттасини банд қилади. $K_4[Fe(S_2O_3)_3]$ да ҳар қайси $S_2O_3^{2-}$ ионнинг координацион сифими иккига тенг. Шунингдек, этилен диамин $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ нинг (уни e_k билан белгиланади) координацион сифими ҳам иккига тенг. Координацион сифимлари учга ва тўртга тенг бўлган лигандлар ҳам учрайди.

Вернер назариясининг учинчи банди комплекслар тузилишини стереохимиявий жиҳатдан ойдинлаштиради. Вернер комплексларнинг фазовий тузилишини аниқлашда айна комплекснинг назария асосида топиладиган изомерлари сонини унинг ҳақиқатан мавжуд бўлган изомерлари сони билан таққослаш методидан фойдаланилди, чунки рентген нурлари кашф этилмасдан аввал молекулаларнинг фазовий структураси фақат ана шу йўл билан аниқланар эди.

Вернернинг фикрича, агар M нинг координацион сони 6 га тенг бўлса, комплекс ичида 6 та лиганд марказий иондан бирдек узоқликда бўлган олти нуктага жойланади. Бу жойланиш 1) текисликдаги олти бурчакли шаклида (марказда M , бурчакларда — лигандлар туради) ёки 2) фазода тригонал призма ва 3) фазода октаэдр шаклида бўлиши мумкин (25-расм).



25-расм. Координацион сони 6 га тенг M комплекснинг тузилиши:

а) — текис, олти бурчаклик;
б) — тригонал призма; в) — октаэдр.

$[MA_4B_2]$ ва $[MA_3B_3]$ таркибли комплекслар текис олти бурчаклик шаклда учта изомерга, тригонал призма шаклида ҳам учта изомерга октаэдрик шаклда эса — иккита изомерга эга бўлиши керак. Тажрибанинг кўрсатишича $[MA_4B_2]$ ва $[MA_3B_3]$ ларнинг иккитадан изомерлари бор. Шундай қилиб, Вернер бу комплекслар—октаэдрик тузилишга эга эканлигини кўрсата олди.

Бу фикрнинг тўғри эканлиги кейинчалик бошқа тадқиқотлар асосида тасдиқланади.

Комплексларни текширишда чуқтириш реакциялари ва электр ўтказувчанликдан кенг фойдаланилди. Булардан иккинчисини баён этамиз. Вернер комплекс тузлар эритмаларининг молекуляр электр ўтказувчанлигидан фойдаланиб комплекснинг неча ионга парчаланшини аниқлай олди.

Таркибиди 1 г-моль эриган модда бўлган эритманинг электр ўтказувчанлиги шу модданинг молекуляр электр ўтказувчанлиги деб аталади:

$$\mu = \kappa \cdot V \cdot 1000$$

бу ерда μ — эритманинг молекуляр электр ўтказувчанлиги, κ —солиштирма (яъни 1 см³ эритманинг) электр ўтказувчанлиги, V —ўзида 1 г-моль эриган моддаси бўлган эритма ҳажми.

Агар комплекс туз эритмада фақат иккита ионга диссоциаланса, $\mu \approx 100$ ом⁻¹·см² га яқин бўлади.

Агар комплекс туз учта ионга диссоциаланса μ нинг қиймати 240 ом⁻¹·см² га яқин бўлади. Туртга ионга парчаланадиган комплекс тузлар учун $\mu = 430$ ом⁻¹·см² га тенг. Электрولитмас моддалар учун μ нинг қиймати юлга яқин. Бешта ионга парчаланадиган тузларнинг молекуляр электр ўтказувчанлиги $\mu = 550$ ом⁻¹·см² га яқин бўлади.

Бундай хулосалардан фойдаланиб комплекснинг ички сферасида қайси ионлар туришини билиш ва комплекс ионнинг зарядини аниқлаш мумкин. Вернер ва Миолати катион-комплекс таркибига

кетма-кет аннонлар киритиш йўли билан катион комплексдан аннон комплексларга ўтилганида μ нинг қиймати аввал қарийб нолга қадар пасайиб, кейин ортишини жуда кўп мисолларда кўрсатдилар.

Масалан, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ учун $\mu = 431 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ учун $\mu = 246,4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ учун $\mu = 98,4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$

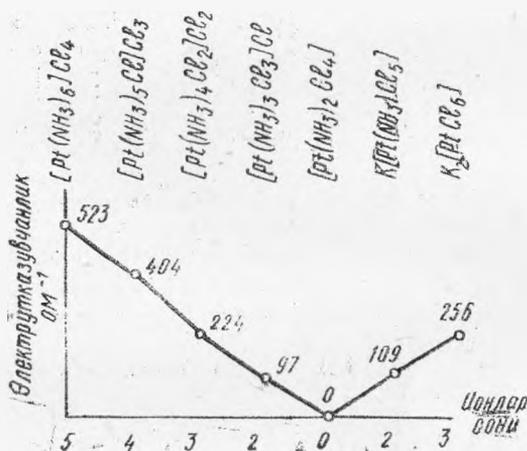
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ учун $\mu \cong 0$

$\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ учун $\mu = 99,3 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$

$\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$ учун $\mu = 256 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ учун $\mu = 430 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$

Бу натижалар 26-расмда схема шаклида берилган. Шундай қилиб, Вернер назарияси—комплексларни тўғри тушунишга ёрдам берадиган классик назариядир.



26-расм. Вернер-Миолати қатори

89-§. Комплекс бирикмаларнинг хиллари. Биз юқорида комплексларни катион-комплекс, анион-комплекс ва нейтрал-комплекслар деб уч синфга бўлишимиз мумкин. Лекин Вернер назарияси яратилган даврда барча комплексларни уларнинг ҳосил бўлиш схемасига қараб қуйидаги иккита катта синфга бўлинган эди:

а) бириктириб олиш маҳсулотлари, б) жойланиш (сингдирилиш) маҳсулотлари. Масалан, агар BF_3 ва HF қўшилса, бириктириб олинган маҳсулоти ҳосил бўлади:



Бу реакцияда BF_3 га HF қўшилганида F^- иони ички сферада қолди. Жойланиш маҳсулотлари. Мис хлоридга аммиак қўшилганида мис билан иккита хлор ионлари орасига гўё «пона» бўлиб жойланиди:



Бу реакция натижасида хлор ионлари мис ионларидан узоқлашиб, комплекснинг сиртқи сферасига ўтади.

Батын комплекслар борки, уларни ҳам бириктириш маҳсулотлари, ҳам жойланиш маҳсулотлари жумласига киритиш мумкин.

Ҳозирги вақтда комплекс таркибидаги лигандларнинг хилларига қараб барча комплексларни қуйидаги синфларга ажратилади:

1. *Аминатлар ва аммиакатлар.* Булар ўзларининг ички сферасида аммиак ёки бошқа аминлар бўлган комплекслардир. Бу бирикмаларда марказий атом билан лигандлар азот атомлари орқали боғланган бўлади. Аммиак молекуласининг ҳар бири биттадан координацион ўринни эгаллайди. Шунинг учун ички сферада бўладиган аммиак молекулалари сони марказий ионнинг координацион сонига боғлиқ бўлади.

Мис, никель, кобальт каби элементлар жуда барқарор аммиакатлар ҳосил қилади.

Органик аминлардан этилен диамин $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ ва пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ жуда кўп металллар билан комплекслар ҳосил қилади.

2. *Гидратлар ва аквокомплекслар.* Ички ва сиртқи сферасида сув бўлган комплекс бирикмалар гидратлар деб аталади. Агар сув комплексда лигандлик ролини бажарса, бундай бирикмаларни аквокомплекслар деб аталади.

Гидратларда сув молекулаларининг сони ҳамма вақт марказий ионнинг координацион сонига барабар бўлавермайди. Масалан, мис сульфат (тўтёй) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ таркибга эга. Унинг тўрт молекула суви ички сферада, бир молекула суви эса — сиртқи сферада бўлиб, SO_4 группа билан водород боғланиш ҳисобига бирикади:



Кўпчилик кристаллогидратларда учрайдиган сув молекулаларининг сони 2; 4, 5, 6, 7, 8, 12 га тенг бўлади. Деярли барча катионлар сувдаги эритмаларда аквокомплекслар ҳосил қилади. Масалан гидроксоний иони H_3O^+ ни водород ионнинг аквокомплекси деб қараш мумкин; Co^{2+} иони эритмада $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ таркибли аквокомплекс ҳолида мавжуд.

3. *Ацидокомплекслар.* Лигандлари кислота қолдиқларидан иборат бўлган комплекс бирикмалар ацидокомплекслар деб аталади.

Масалан $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ацидокомплексларда икки, уч кислота қолдиқлар ҳам бўлиши мумкин. Масалан, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Br}_2]$.

Қўшалоқ тузлар ҳам ацидокомплекслар жумласига киритилади. Қўшалоқ тузлар билан ҳақиқий комплекс бирикмалар орасидаги айирма шундаки, қўшалоқ туз сувда эритилганида ўз таркибидаги барча ионларга парчаланиб кетади. Масалан, карналит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ни $\text{K}[\text{MgCl}_3]$ таркибли комплекс деб қараш мумкин. Агар бу модда барқарор комплекс бўлганида эди, эритмада K^+ ва MgCl_3^- ионларига парчаланар эди; ваҳоланки карналит сувда эритилганида $\text{K}^+ + \text{Mg}^{2+}$ ва Cl_3^- ионларини ҳосил қилади.

Демак, қўшалоқ тузлар сувдаги эритмаларда ниҳоятда беқарор ацидокомплекслардир.

4. Полигалогенидлар. Марказий иони ва лигандлари галогенлардан ташкил топган комплекс бирикмалар полигалогенидлар деб аталади. Масалан: $K [J J_2]$, $K [JCl_4]$; $K [BtCl_2]$ лар полигалогенидлардир.

5. Поликислоталар. Кислота молекуласига шу кислотанинг еки бошқа кислотанинг ангидриди келиб қўшилган маҳсулотлар деб қараш мумкин бўлган комплекс бирикмалар поликислоталар деб аталади.

$H_2S_2O_7$ ни ҳам поликислота деб қараш мумкин, чунки H_2SO_4 га SO_3 қўшилганида $H_2S_2O_7$ ҳосил бўлади.

Хромнинг $H_2CrO_4 \cdot CrO_3$, $H_2CrO_4 \cdot 2CrO_3$ ва $H_2CrO_4 \cdot 3CrO_3$ таркибли поликислоталари маълум.

Поликислоталар ҳосил қилувчи оддий кислоталар жумласига H_3PO_4 , H_4SiO_4 ; H_3BO_3 , H_2MoO_4 , H_2WO_4 , HVO_3 ва бошқалар киради.

Бирор кислотага шу кислотанинг ангидриди келиб қўшилишидан ҳосил бўлган поликислоталар изополикислоталар деб аталади.

Агар бирор кислотага бошқа кислота ангидриди келиб қўшилса, гетерополикислота ҳосил бўлади. Масалан— $H_2WO_4 \cdot 3WO_3$ изополикислота учун $H_3BO_3 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ эса—гетерополикислота учун мисол бўла олади.

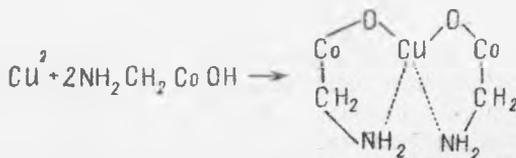
Бирор кислотадан ҳосил бўлган изополикислотанинг кучи шу кислота кучидан ортиқ бўлади. Масалан, H_2CrO_4 нинг диссоциация константаси $K_2=3 \cdot 10^{-7}$, бихромат кислота $H_2Cr_2O_7$ ники эса $K_2=2 \cdot 10^{-2}$ дир. Гетерополикислота тузи—аммоний фосфор молибдат— $(NH_4)_3H_4P(Mo_2O_7)_6$ ни дастлаб 1826 йилда Берцелиус олган.

Бу моддаларнинг тузилиши ҳақидаги назарияларни Мпюлати, Розенгейм, Пфееффер яратдилар ва кейинчалик совет олимлари В. И. Спинцин ва бошқалар батафсил тадқиқотлар олиб бориб поликислоталарнинг тузилиш назариясини тақомиллаштирдилар.

6. Циклик комплекс бирикмалар. Ички сферасида цикллари бўлган комплекс бирикмалар циклик бирикмалар деб аталади.

Лей 1904 йилда икки валентли мис тузлари гликокол билан зангори рангли мис гликоколят ҳосил қилишини кузатди. Мис гликоколятнинг сувдаги эритмаси электр токини ёмон ўтказишини топди.

Лейнинг фикрича гликолят ҳосил бўлиш реакцияси қуйидагича боради:



Ҳосил бўлган бу моддада гликоколь молекулаларининг карбоксил грушасидаги водород атомлари мисга алмашишиб у билан асосий валентлик ҳисобига боғланади; ундан ташқари мис атоми иккита гликоколь молекуласидаги иккита азот атоми билан қушимча валентлик орқали ҳам бирикади. Шундай қилиб, бу ерда беш аъзоли иккита ҳалқа ҳосил бўлади.

Бу каби бирикмалар—*хелатлар* ёки *ички комплекс бирикмалар* деб аталади.

Фақат мис эмас, балки хром, кобальт, платина каби металллар ҳам гликоколь ва аланин ($\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$) билан хелатлар ҳосил қилади.

Хелат ҳосил бўлиши учун лиганд молекуласида бошқа-бошқа хоссаи икки хил группалар (масалан, NH_2 ва COOH) бўлиши керак.

Хелатлар фан ва техника учун ниҳоятда катта аҳамиятга эга.

7. *Комплекс гидридлар*. Кислотали ва амфотер табиатга эга бўлган гидридлар асос табиатли гидридлар билан сувдан бошқа эритувчиларда (масалан эфирда) реакцияга киришса, комплекс гидридлар ҳосил бўлади:



Шунингдек, амфотер гидрид кислотали гидрид билан ҳам комплекс гидрид ҳосил қилади:



Комплекс гидридлар кучли қайтарувчилар бўлгани учун лабораторияларда турли синтезлар ўтказиш учун қайтарувчи сифатида қўлланилади.

8. *Металл органик бирикмаларга ўхшаш комплекслар*. Кейинги вақтларда таркибида органик лигандлар бўлган жуда кўп комплекслар ҳосил қилинди, масалан: $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ —ферроцент (173° да суюқланадиган 249° да қайнайдиган диамагнит, жигар ранг тусли жуда барқарор кристалл модда). $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ —добензол хром (284°C да суюқланадиган тўқ-жигар ранг қаттиқ (сувда эримайди, диамагнит, органик эритувчиларда эрийдиган модда $\text{Li}[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_6]$ —литий гексафенил хром ва ҳоказолар кашф этилди.

9. *Металл карбониллар*. Металларнинг углерод (II)-оксид CO билан ҳосил қилган бирикмалари—*карбониллар* деб аталади. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ биринчи марта олинган карбонил. Ундан кейин жуда кўп металлларнинг ва баъзи металлмасларнинг карбониллари олинди. Карбониллар диамагнит моддалардир. Карбониллар тоза металллар олишда катта аҳамиятга эга.

10. *Кўп ўзакли комплекслар.* Таркибида иккитга ва ундан орттиқ марказий ионлари бўлган комплекслар кўп ўзакли комплекслар деб аталади, бу марказий ионлар бир-бири билан $O, OH, O=O, NH_2, NH$ каби лигандлар орқали бириккан бўлади.

Масалан, $[(NH_3)_5Co-NH_2-Co(NH_3)_5]Cl_2$ —икки ўзакли комплекс учун мисол бўла олади. Бу ерда NH_2 —группа «кўприк» вазифасини ўтайди—комплекседаги иккита кобальт атомлари бир-бири билан NH_2 группа орқали бирлашади.

90-§. *Комплексларда изомерия ҳодисаси.* Комплекс бирикмаларда худди органик бирикмалардаги каби, изомерия ҳодисаси учрайди. Жуда кўп комплексларни (айниқса, хром, кобальт, платина каби металлларнинг комплекс бирикмаларини) текшириш натижасида комплексларда учрайдиган изомерияни асосан икки группага ажратиш мумкин бўлди.

Буларнинг бири—оддий тузилиш изомерияси ва иккинчиси—стерео—изомериядир.

Биринчи группага: а) координацион изомерия; б) ионизацион изомерия; в) гидрат изомерия, туз изомерия; е) координацион полимерлар киради.

Иккинчи группага: а) цис ва транс изомерия; б) оптик изомерия киради. Энди уларни алоҳида-алоҳида кўриб чиқамиз.

Координацион изомерия. Комплексин ташкил этган таркибий қисмлар унинг ички ва сиртки сфераларида турлича жойланиши мумкин. Бу хил изомерия бошқа-бошқа марказий ионлари ва бошқа-бошқа лигандлари бор иккита комплекс иондан тузилган бирикмаларда учрайди. Масалан: $[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$ гексаамин хром (III) триоксалат кобальт (III) (бу модда оч-яшил рангли япроқчалар шаклига эга); унинг изомери $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$ гексаамин кобальт (III)- триоксалат хром (III) эса кул ранг яшил рангли ягнасимон кристаллардан иборат.

Ионизацион изомерия. Бир хил таркибли, лекин эритмада бошқа-бошқа ионларга парчаланадиган комплекслар ионизацион изомерия учун мисол бўла олади. Масалан $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ ва $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ ўзаро ионизацион изомерлардир. Биринчи тузнинг сувдаги эритмасига барий хлорид қўшилса, чўкма тушади, иккинчи тузнинг эритмаси барий иони билан чўкма бермайди.

Ҳозирги вақтда ионизацион изомерия намоён бўладиган комплекслар жуда кўп учрайди.

Гидрат изомерия. Бир хил таркибга эга бўлиб, ўз таркибиданги сув молекулаларининг жойланиши билан бир-биридан фарқланадиган моддалар гидрат изомерлар деб аталади. Масалан, кобальт (III)-хлориднинг гекса гидрати $CoCl_3 \cdot 6H_2O$ уч модификацияда учрайди.

Улардан биринчисининг сувдаги эритмаси оч-гунафша рангли; агар бу эритмага кумуш нитрат қўшсак, комплекс таркибидаги хлорнинг ҳаммаси чўкмага тушади; эритманинг молекуляр электр ўтказувчанлиги 4 та ионга парчаланадиган электролит эритмасининг молекуляр электр ўтказувчанлигига яқин келади. Демак, хлор ион-

лар комплексининг ташқи сферасига жойланиб, сув молекулалари ички сферани банд қилади; унинг формуласи: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]_3$. Иккинчи тузнинг сувдаги эритмаси яшил рангли; бу эритмага AgNO_3 қўшсак, барча хлорнинг фақат 1/3 қисми чўқади. Демак, унинг ташқи сферасида 1 атом хлор ва 2 молекула сув бўлади. Иккинчи тузнинг формуласи $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2][\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ дан иборат.

Учинчиси ҳам яшил рангли эритма ҳосил қилади. Унинг эритмасига кумуш нитрат эритмасидан қўшсак, хлорнинг 2/3 қисми чўқади. Унинг формуласи $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ дир.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, бундай изомерия фақат тузларнинг гидратларида учрабгина қолмайди, балки сув ўрнида пиридин ва бошқа моддалар ҳам бўлиши мумкин.

Туз изомерия. Лигандлари (ёки уларнинг бир қисми) ўзаро анорганик изомерлардан иборат бўлган комплекс бирикмаларда ҳам изомерия учрайди, чунки, лиганднинг ҳар қайси изомери марказий ион билан бошқа-бошқа тартибда боғланади. Масалан, кобальтнинг ксанто—тузи $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ ва изоксанто—тузи $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONOC}]_2$ ни олайлик. Ксанто тузда кобальт (III)-иони лиганд билан нитро-группа NO_2 нинг азот атоми ($\text{O} \searrow \text{N} -$) орқали бириккан, изоксанто тузда эса кобальт (III) иони лиганд билан нитрогруппанинг кислороди ($\text{O}=\text{N}-\text{O}-$) орқали бириккандир.

Ксанто—тузлар минерал кислоталар таъсиридан парчаланмайдиган сариқ тусли моддалардир. Лекин изоксанто—тузларга минерал кислота қўшилса, улар парчаланиб, нитрит кислота ажралиб чиқади. Изоксанто тузлар оч-жигар ранг ранги билан ксанто—тузлардан фарқ қилади. Изоксанто-тузларга минерал кислота қўшилганида HNO_2 нинг ажралиб чиқиши комплекснинг ички сферасида ($\text{O}=\text{N}-\text{O}-$) группа борлигидан дарак беради.

Координацион полимерия. Ўзаро координацион полимер комплекслар бир-биридан фақат лигандларнинг жойланиши билангина эмас, балки ўзларининг молекулалар оғирликлари билан ҳам фарқ қилади.

Координацион полимерия кобальт, хром, родий ва бошқа элементларнинг комплекс бирикмаларида кўп учрайдиган ҳодисадир. Масалан, эмперик формуласи $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ бўлган модда қуйида формулалари ёзилган 4 шаклда учрайди:

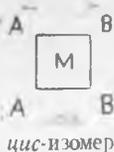
- 1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$; 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$;
- 4) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$.

Стереоизомерия икки кўринишида бўлади, а) геометрик ёки цис ва транс изомерия, б) оптик изомерия.

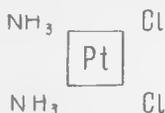
Бир хил таркибли, лекин лигандлари марказий ион атрофида бошқа-бошқа тартибда жойлашган комплекслар ўзаро геометрик изомерлар деб аталади.

Биринчи навбатда координацион сони 4 га тенг бўлган марказий ионли комплексларни кўриб чиқамиз. Бундай комплекс квадрат, тетраэдр ёки пирамида шаклида бўлиши мумкин. $[\text{MA}_2\text{B}_2]$ тар-

кибли комплекс учун иккита геометрик изомер маълум. Агар комплексни квадрат шаклли десак, бу комплекс изомерларида лигандлар қуйидаги икки тартибда жойланади:



Бу комплексларимиз тўрт бурчакли пирамида шаклли деб қараганимизда ҳам худди шу хулосанинг ўзига келамиз. Лекин агар комплексларимиз лигандлар тетраэдрнинг учларига жойланади деб фарз қилсак, у ҳолда $[MA_2B_2]$ таркибли комплекс фақат биргина изомердан иборат бўлиши керак, бу эса тажрибага зид келади. Демак $[MA_2B_2]$ таркибли комплекс учун тетраэдр шаклнинг бўлиши эҳтимолдан ҳоли дейиш мумкин. Масалан $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ни олайлик. Бу формулага иккита туз мувофиқ келади: I) Пеироне тузи *цис* тузилишга эга.



Бу тузда иккала хлор ва иккала аммиак ёнма-ён жойланади. У ковоқ рангли, ўзининг тўрттала лигандини тиомочевинага алмаштира олади:



Рейзе тузи *транс* тузилишга эга, у оч-сарғиш рангли ўзининг фақат иккита хлорни тиомочевинага алмаштира олади:



Демак, Рейзе тузини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

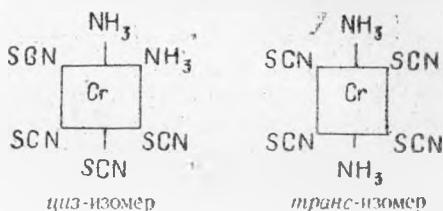


Рейзе тузида битта хлордан кейин битта аммиак келади, ундан кейин яна хлор, яна аммиак келади.

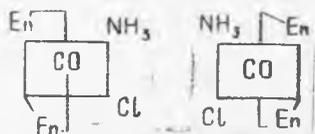
Энди марказий ионининг координацион сони 6 га тенг бўлган комплексларни кўриб чиқамиз. Бундай комплексларда марказий ион октаэдрнинг марказига жойланиб, лигандлар октаэдр учларида туришини Вернер назариясида айтиб ўтдик.

$[MA_4B_2]$ типдаги комплекс учун октаэдрик модель икки изомер борлигини кўрсатади; тажриба буни тасдиқлайди. Улардан би-

ри *цис*-изомер ва иккинчиси *транс*-изомердир; масалан $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]\text{K}$ тузининг комплекс иони қуйидагича ёзилади:



Оптик изомерия. Молекулалари симметрия марказига ёки симметрия текислигига эга бўлмаган молекуляр оғирликлари тенг бўлган моддалар ўзаро оптик изомерлар деб аталади. Бу моддаларнинг бири ёруғликнинг қутбланиш текислигини ўнгга (*d*-форма) ва иккинчиси чапга (*l*-форма) буради, бошқача айтганда улар оптик активлик намоён қилади. *d*-формадаги моддани *l*-формадаги модданинг қўзғудаги акси деб қараш мумкин. Масалан: $[\text{CoEn}_2\text{NH}_3\text{Cl}]x_2$ *цис*—комплекс қуйидаги икки оптик изомерни ҳосил қилади:



Оптик изомерия ҳодисаси комплекс ионининг фазода турлича жойланишидан келиб чиқади. Айни комплекснинг ва шакллари тамомилан бир хил молекуляр электр ўтказувчанликка—кислота—асослик хоссаларга эга бўлади. Лекин улар бошқа оптик актив моддалар билан бўладиган реакцияларга киришиш ва оптик актив моддаларга ютилиш жиҳатидан бир-биридан фарқ қилади. Масалан, CoEn_2Vg_2 комплекснинг *l*-шакли *l*-кварцга, *d*-шакли эса, *d*-кварцга ютилади.

91-§. Комплекс бирикмаларда химиявий боғланиш табиати. Атомнинг электрон тузилиши назарияси яратилишидан 20 йил чамаси аввал таклиф қилинган Вернер таълимоти қўшимча валентлик ҳақидаги тасаввурга суяниб комплекс бирикмаларнинг мавжудлик сабабини ва стереохимиясини изоҳлаб берди. Лекин координацион боғланишнинг табиати асосий ва қўшимча валентликларнинг том маъноси фақат электрон назария асосидагина тўла ёритилмади. Шунингдек, баъзи комплексларда лигандларнинг нейтрал молекулалар (масалан, H_2O , NH_3 , CO , C_2H_2 , C_2C_4 , C_6H_6 ва ҳоказолар) бўлиши мумкин. Бундай комплексларда марказий атом билан лигандлар орасида донор—акцептор (баъзан датив) боғланиш мавжуд. Баъзи комплекс бирикмаларда марказий атом формаль поль валентли бўлади, масалан, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$; $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ каби бирикмаларда марказий атом билан лигандлар орасида датив боғланиш юзага чиқади.

Дастлаб комплекс бирикмаларда бўладиган химиявий боғланиш Коссель ва Льюис назариялари асосида талқин қилинди. Кейинчалик бу ҳақда уч назария қад кўтарди: 1) валент боғланишлар ёки атом орбиталлар методи, 2) кристаллик майдон ва лигандлар майдони назарияси, 3) молекуляр орбиталлар методи.

Электростатик (Коссель ва Магнус) назариясига кўра, марказий ион лигандларни Кулон қонунига мувофиқ электростатик куч билан тортади; лигандлар эса бир-бирига электростатик қаршилик кўрсатади. Коссель ва Магнус фикрича n та манфий бир зарядли ионлар билан нейтралланган n зарядли мусбат заррача яна бошқа манфий заррачаларни ўзига тортиш қобилиятини йўқотмайди. Бироқ бу вақтда марказий ион билан лигандлар орасида ўзаро тортишув ва манфий заррачалар орасида ўзаро қаршилик кучлари ҳосил бўлади. Бу назарияда ҳар қайси ион эластик шар деб қаралади; шарларнинг марказлари орасидаги масофа r қўшни ионлар радиуслари йиғиндисини $r_1 + r_2$ га тенг деб олинади.

Масалан, $(Ag^+ \text{ ва } [AgJ_2]^-)$ ионларнинг потенциал энергияларини ҳисоблаб кўрайлик, Ag^+ ион билан J^- ионининг ўзаро тортишув кучи Кулон қонунига мувофиқ $F_1 = \frac{e^2}{r^2}$ га тенг Бу системанинг потен-

циал энергияси эса $E_1 = -\frac{e^2}{r}$ дир. $[AgJ_2]^-$ да бир Ag^+ иони бир J^- ио-

нини $F_2 = \frac{e^2}{4r^2}$ куч билан тортади; лекин бир J^- иони иккинчи

J^- ионига $F_2 = \frac{e^2}{4r^2}$ тенг куч билан қаршилик кўрсатади. Бу кучга мувофиқ келадиган потенциал энергия $E_2 = \frac{e^2}{2r}$ га тенг. $[AgJ_2]^-$ дан иборат системанинг потенциал энергияси:

$$E_2 = -\frac{e^2}{r} - \left(+\frac{e^2}{2r}\right) = -1,5 \frac{e^2}{r} \text{ га тенг бўлади.}$$

E_1 билан E_2 ни таққослаб кўриш натижасида, $[AgJ_2]^-$ системанинг энергетикавий манфаати AgJ системасиникига қараганда оптик эканлигига ишонч ҳосил қиламиз. Демак, AgJ ва J^- дан $[AgJ_2]^-$ комплекснинг ҳосил бўлиши энергия минимумга интилиши керак деган қоидага зид келмайди.

Манфий ионлар орасидаги ўзаро қаршилик кучининг марказий ион билан лигандлар орасидаги ўзаро тортишув кучига нисбати айни системанинг экранланиш коэффициентини (sp) деб аталади. Бу нисбат қанчалик кичик бўлса, комплекс система шунчалик барқарор бўлади. Юқорида кўриб ўтилган $[AgJ_2]^-$ учун sp қуйидагича ҳисобланади:

$$sp = F_2 : F_1 = \frac{e^2}{4r^2} : \frac{e^2}{r^2} = 0,25$$

Бирор комплекс система ҳосил бўлганида ажралиб чиқадиган энергиянинг миқдори шу системанинг экранланиш коэффициентига боғлиқ бўлади:

$$u = \rho (n - sp) \frac{e^2}{r}$$

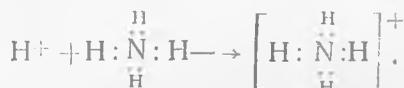
Су ерда n айни комплекс ҳосил бўлганида ажралиб чиқаётган энергия, p —бир валентли лигандлар сони, n —марказий ионнинг валентлиги, sp экранланиш коэффициенти.

k қанчалик катта бўлса, комплекс шунчалик барқарор бўлиши керак. Юқоридаги тенглама Коссель ва Магнус тенгламаси номи билан юритиладя.

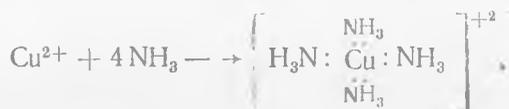
Бъзи оралиқ элементларнинг комплекслари учун Коссель ва Магнус тенгламаси асосида ҳисоблаб топилган боғланиш энергияларининг қийматлари тажрибада топилган қийматларга мос келмади. Шу сабабли 1930 йилларда Бете ва Фан-Флек электростатик назариянинг ўрнига кристалл майдон назариясини таклиф қилдилар.

Комплексларнинг тузилиши ҳақида ковалент боғланиш назарияси.

Льюис назариясига мувофиқ ковалент боғланиш ҳосил бўлганида ўзаро бирикувчи атомлар орасида электрон жуфтлар юзага чиқади. Координацион ковалент боғланишда эса, электрон жуфтлар реакциядан аввал ўзаро бирикувчи заррачаларнинг бирида бўлади, кейин умумий бўлиб қолади. Масалан, аммиак кислоталар билан реакцияга киришганида аммиакнинг азот атомидаги электрон жуфти водород иони билан аммиак ўртасида умумий бўлиб қолади.



NH_4^+ даги барча N—H боғланишлар бир-биридан сира фарқ қилмайди. Бу реакцияда аммиак молекуласи донорлик, водород иони эса, акцепторлик ролини бажаради. Аммиак молекуласи ўзининг электрон жуфтини водороддан бошқа ионларга ҳам бериши мумкин. Масалан,



Г. Льюис бу реакцияларни кислота билан асоснинг ўзаро таъсирланиш реакцияси дсб қаради. Г. Льюис назариясига мувофиқ, кислота деганда ўзига электрон жуфтларни қўшиб олиш қобилияти бўлган моддани тушуниш керак; асос эса—ўзидан электрон жуфтлар беришга қобил моддадир. Юқоридаги мисолда Cu^{2+} кислота ва NH_3 асос ролини бажаради. Льюис назариясининг комплекс бирикмаларга оид қисмларини Сиджвик ривожлантирди. Унинг фикрича, комплекс ҳосил бўлганида марказий ионнинг барча электронлари билан лигандлар берган барча электронлар йиғиндиси (бу йиғинди эффектив атом номер номини олган) айни марказий ионга яқин турган инерт газнинг тартиб номерига тенг бўлиши керак. Масалан, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ даги Fe^{2+} ионнинг 24 электрони бор, унга бириккан олтита CN ионида 12 электрон бор, уларнинг йиғиндиси $24 + 12 = 36$ дир. Бу сон криптоннинг тартиб номерига тенг.

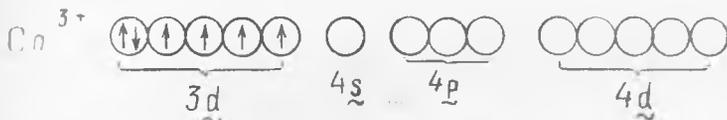
Силиқик назарияси жуда содда ва тушунарли бўлиб кўринса ҳам жуда кўп комплексларнинг тузилишини туғри изоҳ қила олмас ва унинг ўрнини валент боғланишлар назарияси эгаллади.

Валент боғланишлар усулига мувофиқ, комплекс бирикмаларда марказий ион билан лигандлар орасида донор—акцептор белишини ҳосил бўлади, марказий ион акцепторлик, лигандлар—донорлик ролини бажаради, бу назарияда марказий ион орбиталларининг гибридланиши ҳам назарда тутилади.

Мисол тариқасида $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ва $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ таркибли комплекс ионларининг тузилишини кўриб чиқамиз:



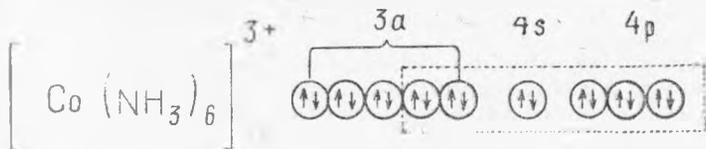
Кобальт атомида ҳаммаси бўлиб 27 та электрон бор: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^7 4s^2 \text{Co}^{3+}$ да 24 электрон бўлади: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^6 4s^2$ ғани охири орбиталларини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Ҳар қайси стрелка битта электронни кўрсатади. $[\text{CoF}_6]$ таркибли комплекснинг ҳосил бўлиш вақтида Co^{3+} ионнинг битта $4s$ -, учта $4p$ - ва иккита $4d$ -орбиталлари бир-бири билан қўшилиб олтига янги гибридланган орбитални ҳосил қилади.

Бу янги олтига орбитал октаэдрнинг чуққилари томон йўналган бўлади. Уларни $s_p^3d^2$ гибрид орбиталлар деймиз. Бу гибрид орбиталларнинг ҳар бирига жойланадиган битта F^- иони иккитадан электрон беради. Жами бўлиб Co^{3+} иони 6 жуфт электрон қабул қилади. Натижада $[\text{CoF}_6]^{3-}$ таркибли комплекс ион ҳосил бўлади. Бу комплекс сиртқи қават ($4s 4p^3 4d^2$) орбиталларининг гибридланиши натижасида ҳосил бўлгани учун $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ион сиртқи орбитал комплекслар жумласига киритилади. Бу комплекс таркибида тўртта тўқ электронлар бор. Шунинг учун бу комплекс парамагнит хоссага эга.

Энди, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ таркибли комплекс ионининг ҳосил бўлиш схемасини қарайлик; бу ион ҳосил бўлишида ҳам Co^{3+} ион орбиталлари гибридланади; бу ҳолда иккита $3-d$ битта $4s$ - ва учта $4p$ - орбиталлар бир-бири билан қўшилиб олтига янги d^2sp^3 -гибрид орбиталларини ҳосил қилади ва уларнинг ҳар бирига биттадан аммиак молекулаларни жойлашиб, Co^{3+} ион олти жуфт электрон қабул қилади:



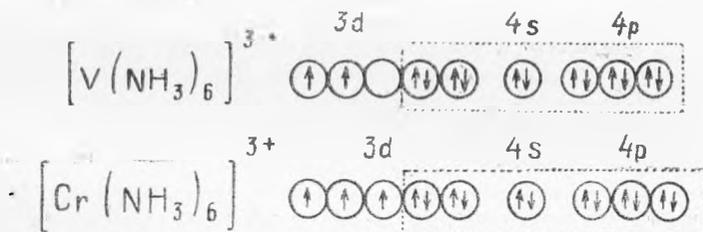
Бундай комплекс ҳосил бўлишида марказий ионнинг сиртқи қаватидаги s ва p -орбиталлари билан бирга ички қаватнинг d -орбиталлари иштирок этгани учун $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ички орбитал комплекслар жумласига киради. Бу комплексда биронта ҳам тоқ электрон йўқ. Шунинг учун бу комплекс диамагнит моддadir.

Валент боғланишлар назарияси асосида комплексларнинг реакцияларда шиттироқ этиш қобилиятини олдиндап айтиш мумкин. Комплекснинг ички сферасидаги лигандларнинг эритмаларида бошқа лигандларга (яъни бошқа ион ёки молекулаларга) алмашиш тезлиги комплекснинг «ички» ёки «ташқи» орбитал комплекс эканлигига ва унинг таркибидаги «ички» d -орбиталларнинг электронлар билан тўлган-тўлмаганлигига боғлиқ.

Ташқи орбитал комплексларда лигандларнинг марказий ион билан боғланиши ички орбитал комплекслардагига қараганда кучсизроқ бўлади. Шунинг учун сирт-ги орбитал комплекс лигандининг ўрнига эритмадан бошқа лиганд келиб жойла-ниши, ички орбитал комплекслардагига қараганда осонроқ содир бўлади.

Агар марказий ионнинг «ички» d -орбиталлари электронлар билан тўлмаган бўлса, бундай комплексга эритмадаги ионлардан бири қўшимча лиганд сифатида жойланади; сўнгра комплекснинг «эски» лигандларидан бири чиқиб кетади. Шун-дан келиб бир лиганд бошқа лигандга алмашинади.

Масалан, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ ва $[V(NH_3)_6]^{3+}$ комплекслари қуйидагича тузилишга эга:



Иккинчи комплекснинг ички d -орбиталларидан бири бўш бўлганидан бу комплекснинг реакцияга кириш қобилияти $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ никидан кучлироқдир.

Валент боғланишлар усули комплекс бирикмаларининг жуда кўп хоссаларини туғри тушунишга имкон берди. Лекин комплексларнинг оптик хоссаларини изоҳ-лаш учун, комплекс боғланишининг барқарорлигини миқдор жиҳатдан характерлаш учун ва комплексларнинг стереохимиясига оид масалаларни талқин қилиш учун бу усул етарли бўлмади.

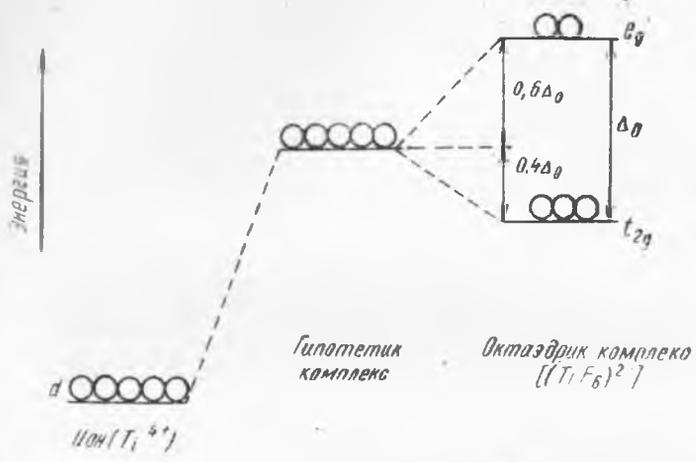
Кристалл майдон назарияси. Бу назарияни юқорида айтилганидек, физик олимлар Бете ва Ван Флек 1930 йилда таклиф қилган бўлсаларда, фақат 1951 йилдан бошлаб бу назария химияда қўлланилди. Кристалл майдон назарияси марказий ионнинг d -орбиталларига лигандлар қандай таъсир этади? деган савол-га жавоб беради. Эркин атом ёки эркин ионнинг d -орбиталидаги 5 та ҳолат бир-биридан энергия жиҳатидан ҳеч фарқ қилмайди, фақат улар бошқа-бошқа томон-ларга йўналган бўлади. Энергиялари бир-бириникига тенг бўлган орбиталларни айниган орбиталлар дейилади. Марказий ионга лигандлар яқинлашуви билан d -орбиталдаги электронларнинг энергетикавий ҳолатлари ўзгаради; марка-зий ионнинг d -электрон булутлари билан манфий лигандлар орасида ўзаро электростатик қаршиллик кучи вужудга келади. Бу куч d -электронларнинг энер-гиясини оширади, яъни d -орбитал галаёнади. Лекин комплексда ҳамма лиганд-лар ионда бирдек узоқликка жойлашган эмас. Агар лигандлар октаэдрнинг учларига жойлашган бўлиб марказий ион октаэдр марказини эгаллайди, деб фараз қилсак 31-расм $d_x^2-y^2$ ва d_z^2 орбиталларнинг булутлари лигандлар томон-га йўналган бўлади. Бу орбиталлар лигандларга яқинроқ жойланади.

Лекин d_{xy} , d_{zy} , d_{xz} орбиталларнинг булутлари эса—лигандлараро фазога йўналган бўлади. Шу сабаби, лигандлар бу орбиталларга камроқ таъсир кўрсат-лади.

Натижада d -орбиталларнинг бирмунча юқорилашган галаёнланган энергетика-вий ҳолати иккита янги ҳолатга ажралиб кетади (27-расм).

Юқори энергетикавий ҳолатга кўтарилган d_z^2 ва $d_x^2-y^2$ орбиталларни e_g билан паст энергетикавий ҳолатдаги d_{xy} , d_{zy} , d_{xz} орбиталларни t_{2g} билан изоҳ-рланади.

d -орбиталлар энергиясининг ортинчи комплекс ҳосил бўлганида ажралиб чи-қадиган энергиянинг маълум қисми ҳисобига амалга ошади.



27-расм. Октаэдрік майдонда d -орбиталларнинг икки ҳолатга ажралиши

Шундай қилиб, кристалл майдон назариясига кўра d -электронларнинг бўлувлари лигандлар банд этган жойларин банд қилмасликка интилади.

Октаэдрік майдондаги t_{2g} ва e_g орбиталларнинг энергиялари орасидаги айирма Δ билан белгиланади.

t_{2g} -орбиталнинг энергияси ғалаёнланган d -орбиталлар энергиясидан $0,4 \Delta$ қадар кам; e_g -орбиталнинг энергияси эса ғалаёнланган d -орбиталлар энергиясига қараганда $0,6 \Delta$ қадар ортиқдир.

Масалан, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ таркибли октаэдрік комплексда бўлган биргина d -электрон t_{2g} ҳолатда туради.

Оддий электростатик назарияга мувофиқ унинг энергияси ғалаёнланган ҳолат энергиясига тенг бўлиши керак эди; кристалл майдон назариясига мувофиқ эса бу электроннинг энергияси ғалаёнланган d -электрон энергиясидан $0,4 \Delta$ қадар камдир; бинобариш бу назариясига мувофиқ, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ таркибли комплекс электростатик назария бўйича топилган барқарорликдан $0,4 \Delta$ қадар барқарорроқ бўлиши керак. $0,4 \Delta$ ни биргина d -электронли комплекснинг кристалл майдон таъсирида барқарорлини энергияси деб юритилади.

Марказий ионнинг d -электронлари сони ортганида комплекснинг барқарорлини энергияси ўзгаради.

Масалан, агар металл ионида иккита d -электрон t_{2g} ҳолатда бўлса, октаэдрік комплекснинг барқарорлини энергияси $0,8 \Delta$ га ортади.

e_g ҳолатда турган ҳар бир d -электронли комплекснинг барқарорлини $0,6 \Delta$ қадар камади. Умуман, t_{2g} ва e_g ҳолатдаги электронларнинг сони маълум бўлса, октаэдрік комплекс барқарорлинининг ўзгаришини ҳисоблаб чиқариш осон. Масалан, t_{2g} ҳолатда учта d -электрон ва e_g ҳолатда икки d -электрон бўлган октаэдрік комплекс барқарорлинининг ўзгаришини қуйидагича ҳисоблаб топилади:

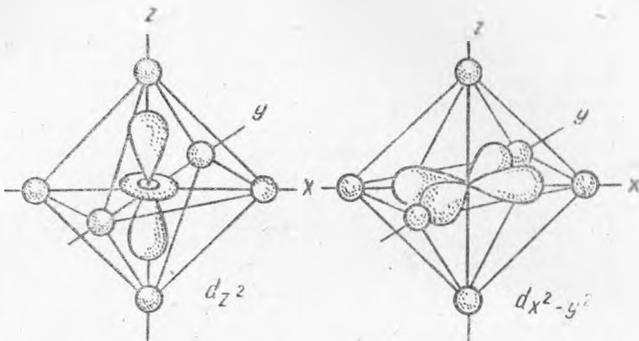
$$3 \cdot (0,4\Delta) - 2 \cdot (0,6) = 0$$

Агар 5 та d -электрон t_{2g} да ва 2 та d -электрон e_g да бўлса, у ҳолда барқарорлинининг ўзгариши: $5 \cdot 0,4\Delta - 2 \cdot 0,6\Delta = 0,8\Delta$ га тенг бўлади.

Комплексларни қараб чиқайлик. Лигандлар октаэдр учлирига жойланган бўлсин (28-расм).

28-расмдан кўраминки, лигандлар билан $d_x^2 - y^2$ орбитал орасида энг кўп электростатик қаршилик кучи юзага чиқади; d_{xy} -орбиталга эса лигандлар камроқ таъсир кўрсатади. Бошқа d орбиталлар пастки энергетик вазияти эгаллайди.

Тетраэдрік комплексларда лигандлар $d_{xy} - d_{yz}$ ва d_{yz} орбиталларга энг кўп



28-расм. Октаэдрик комплекседа d_{z^2} ва $d_{x^2-y^2}$ орбиталларнинг вазияти

электростатик ҳаршиллик кўрсатади; лекин $d_{x^2-y^2}$ ва d_{z^2} орбиталлар пастки энергетик вазиятни эгаллайди.

Кристалл майдон назарияси комплексларда лигандлар билан марказий ион орасида фақат электростатик (ион) боғланиш борлигини назарда тутати. Бу назария лигандларнинг электрон булутларини марказий ионнинг электрон булутлари маълум даражада қоплашини (яъни ковалент боғланиш ҳам борлигини) ҳисобга қолмайди.

Комплексларни электрон парамагнит резонанс методи (ЭПР) билан текширишлар ковалент қопланиш борлигини кўрсатди. Шу сабабли, кейинчалик бориб, кристаллик майдон назарияси электрон булутлар бир-бирини қоплашини ҳам назарга олинган бўлди. Лигандлар майдони назарияси вужудга келди, ундан кейин молекуляр орбиталлар назарияси майдонга чиқди.

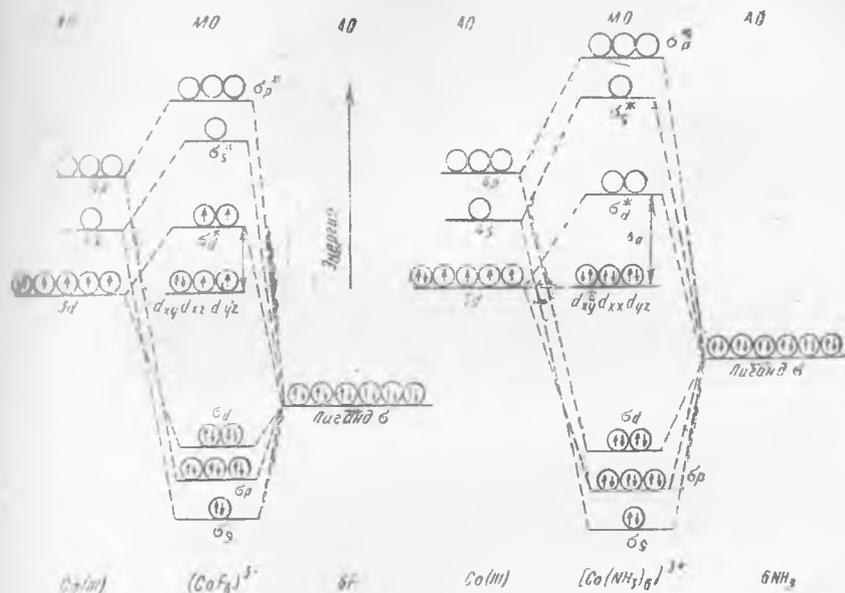
Молекуляр орбиталлар назариясига мувофиқ комплекс бирикмаларда химиявий боғланишнинг келиб чиқишида фақат марказий ион ва лигандларнинг атом орбиталларинини иштирок этибгина қолмайди, балки, комплекс ҳосил бўлишининг сабаби—ҳар қайси системанинг барча электрон орбиталлари ва барча ядролари таъсирини ҳам ўз ичига оладиган молекуляр орбиталларнинг ҳосил бўлишини д.

Бишобарин, системада бўлган барча молекуляр орбиталларнинг ҳар бири ҳам ҳар қайси химиявий боғ ҳосил бўлишида иштирок этади. Мисол тариқасида $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ва $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ комплексларнинг тузилишини молекуляр орбиталлар нуқтаи назаридан қараб чиқамиз. 29-расмнинг чап томонида Co^{3+} ионнинг $3d$, $4s$, $4p$ атом орбиталлари тасвирланган; унинг ўнг томонида олтига лиганднинг энергетикавий погоналари кўрсатилган. Расмдан кўрамизки, лигандларнинг энергетик погоналари марказий ионнинг энергетикавий погонасига қараганда пастроқ жойини эгаллайди. Иккита $4d$ -орбитал, битта $4s$ -орбитал ва учта $4p$ орбитал x , y z ўқлари бўйлаб йўналган бўлиб, лигандлар ҳам x , y , z ўқларига жойлангандир.

Металл ва лигандларнинг орбиталлари бир-бирини қоплаши натижасида олтига боғловчи ва олтига бушаштирувчи (жамин бўлиб 12) молекуляр орбитал ҳосил бўлади. Марказий ионнинг d_{z^2} ва $d_{x^2-y^2}$ орбиталларинини қатнашади, d_{xy} , d_{xz} , d_z —орбиталлари иштирок этмайди. Улар боғламайдиган орбиталлар бўлиб қолаверади. 29-расмда боғловчи орбиталларини σ , σ_p , σ_d лар билан бушаштирувчи орбиталларини σ_s^* , σ^* , σ_d^* лар билан ишораланган.

Бу ерда комплекслар учун молекуляр орбиталлар назариясини тўла равишда баён қилиш имкониятига эга эмасмиз, фақат молекуляр орбиталлар назарияси лиганд билан металл орасида юзага чиқадиган ҳам ионли, ҳам ковалент боғланишларини ҳисобга олишини айтиб ўтамиз, холос.

Валент боғланишлар методига мувофиқ комплекс ҳосил бўлганда марказий атом билан лигандлар орасида фақат ковалент боғланишлар юзага чиқади деб фараз қилинади; кристаллик майдон назарияси эса комплекс таркибидagi зарралар орасида фақат ион боғланиш бўлишини назарда тутати. Тажриба иккала назарияда ҳам камчиликлар борлигини кўрсатди: марказий ион билан лигандлар



29 рсм. $[CoF_6]^{3-}$ ва $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ комплексларнинг ҳосил бўлишини молекуляр орбиталлар назарияси асосида изоҳлаш

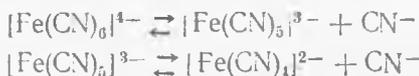
оғида электростатик тортишувдан ташқари, лигандларнинг электрон булутлари металлнинг электрон булутини маълум даражада қоплаши аниқланди. Комплекс бирикмаларга молекуляр орбиталлар усулини қўллаш билан атом орбиталлар ва кристалл майдон назарияларида йўл қўйилган камчиликлар бартараф бўлмоқда.

92-§. Комплексларнинг мустаҳкамлиги. Бирор комплекс бирикма, масалан, $K_4[Fe(CN)_6]$ сувда эритилганда, биринчи навбатда ўзининг ташқи сферасидаги ионларга ва комплекс ионга ажралади:



Бу процесс худди кучли электролитларнинг диссоциланиши каби содир бўлади.

Иккинчи навбатда комплекс ионнинг ўзи кетма-кет диссоциланиди:



бу ҳоказо.

Умумий диссоциланиш



билан ифодаланади. Бу диссоциланиш мувозанат ҳолатга келганда унинг мувозанат константаси—комплекснинг беқарорлик константаси деб юритилади:

$$K_{6c} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

Бу ерда $[\text{Fe}^{2+}]$ —мувозанат қарор топганда Fe^{2+} ионлар концентрацияси; $[\text{CN}^-]$ — CN^- ионлар концентрацияси, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ эса комплекс ионлар концентрацияси.

K_{6c} га тесқари қиймат—комплекснинг мустақкамлиги и кўрсатади:

$\frac{1}{K_{6c}} = \beta$ —комплекснинг мустақкамлик константаси.

K_{6c} қанча катта бўлса, комплекс шунча беқарор бўлади ва аксинча K_{6c} қанча кичик бўлса, комплекс шунча мустақкам бўлади. Масалан, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ таркибли комплекс (гексаферроцианид) учун

$K_{6c} = 10^{-37} \frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2}$; бу жуда мустақкам комплексдир.

Лекин $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ комплекси гексаферроцианидга қараганда анча беқарор:



$$K_{6c} = \frac{[\text{Ag}^+ (\text{NH}_3)]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8} \frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2}$$

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ комплекснинг K_{6c} си қуйидагича:

$$K_{6c} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}} = 1 \cdot 10^{-13} \frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2}$$

$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ таркибли комплекс иккала комплексга қараганда анча мустақкам:

$$K_{6c} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 8 \cdot 10^{-23} \frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2}$$

Комплекснинг мустақкамлиги марказий ион ва лигандларнинг зарядларига, радиусларига, айниқса марказий ион заряди билан радиуси орасидаги нисбат $\frac{z}{r}$ га, эритувчининг табиатига, температурага ва айни элементларнинг Д. И. Менделеев системасидаги ўрнига ва бошқа факторларга боғлиқ. Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ва Zn^{2+} ионларининг бир хил лиганд билан ҳосил қилган комплексларининг мустақкамлиги қуйидагича бўлади:



Комплексларнинг барқарорлик (ва беқарорлик) константалари тажрибада турли усуллар билан аниқланади.

Оралик металлар ионларининг азотли ва кислородли лигандлар билан ҳосил қиладиган комплекслари устида ТошДУ ходимлари (Х. Р. Раҳимов, А. Г. Муфтахов, Қ. Г. Нигай, Қ. А. Асамов, А. Турсунов ва бошқалар) томонидан олиб борилган тадқиқотлар комплексларнинг сувда ва органик эритувчиларда барқарорлиги ҳақида, уларнинг ички тузилиши тўғрисида янги маълумотлар олишга ва тайёрлашнинг янги усулларини яратишга имконият берди.

03-§. Элементларнинг комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусияти билан уларнинг даврий системада жойланиши орасидаги боғланиш. I гуруҳа элементларидан қаллий, натрий, рубидий, цезийнинг комплекс бирикма ҳосил қилиш хусусияти жуда кучсиз бўлиб, улардан литий ва қисман натрий бир неча комплекс бирикма ҳосил қилади.

Лекин биринчи гуруҳанинг қўшимча гуруҳача элементлари мис, кумуш ва олтин комплекс бирикма ҳосил қилишга ниҳоятда қобил.

Улар галогенлар, аминлар, таркибида олтингурут ва қисман кислород бўлган лигандлар билан комплекслар ҳосил қилади.

Cu^I , Ag^I , Au^I ларнинг комплексларда намоён қиладиган координацион сонлари 2 ва 3 га тенг. Cu^{II} , Ag^{II} , ва Au^{III} нинг координацион сонлари 4 ва 6 га тенг.

II гуруҳанинг асосий гуруҳача элементларидан бериллий ва магнийда бу хусусият ифодаланган, II гуруҳанинг қўшимча гуруҳача элементларида бу хусусият янада кучли намоён бўлади (рух, кадмий ва симбода).

Даврий системанинг учинчи гуруҳа элементларидан В ва АI фақат фтор ва кислородли лигандлар билан барқарор комплекслар ҳосил қилади: масалан, $F[BF_4]$, $Na_3[AlF_6]$.

Таркибидаги олтингурурти ва азоти орқали металл билан боғланадиган лигандлар АI ва В билан деярли комплекслар ҳосил қилмайди.

Галлий, индий уч валентли ҳолатда хлор ва бром ионлари билан комплекслар ҳосил қилади. Ga^{III} ва In^{III} нинг координацион сони кўпчилик комплекс бирикмаларда 4 га тенг. Галлий, индий, таркибидаги кислород орқали металлга боғланадиган лигандлар билан ҳам жуда кўп комплекслар беради. Уч ва бир валентли таллий фақат таркибида азот, кислород бўлган лигандлар билан комплекслар ҳосил қилади.

III гуруҳанинг қўшимча гуруҳача элементлари скандий, итрий ва лантанондлар (уч валентлик ҳолатда) фтор иони билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Шунингдек, улар, таркибидаги кислород атоми орқали металлга боғланадиган лигандлар билан ҳам жуда кўп комплекслар беради; масалан, $(NH_4)_3[Sc(C_2O_4)_3]$.

IV гуруҳанинг асосий гуруҳача элементлари (тўрт валентли ҳолатда) жуда кўп комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Оддий бирикмаларда беқарор бўлган тўрт валентли қурғоқшиқ комплексларда берқарор бўлиб қолади. Икки валентли Sn^{II} ва Pb^{II} нинг уз комплексларидаги координацион сони 6 га тенг. Тўртинчи гуруҳа элементлари, таркибидаги фтори ва кислороди орқали металл билан боғланадиган лигандлар билан комплекслар беради; масалан, $Na_2[SiF_6]$; $K_2[GeF_6]$; $K_2[Sn(F_6)]$ IV гуруҳанинг қўшимча гуруҳача элементлари титан, цирконий ва гафний шунингдек торий ҳам) $K_2[MeCl_6]$ $K_2[MeBr_6]$ таркибли комплекслар беради. Фторли комплексларда бу элементларнинг координацион сонлари 6 дан ортиқ бўлиши ҳам мумкин; масалан, $Na_5[ZrF_7]$, $K_3[HF_7]$. Улар, таркибида кислородли бўлган лигандлар билан ҳам жуда кўп комплекслар беради; масалан $K_6[Th(CO_3)_6]$. Лекин IV гуруҳанинг асосий гуруҳача элементлари ҳам, қўшимча гуруҳача элементлари ҳам таркибидаги олтингурурти ва азоти орқали марказий ион билан боғланадиган лигандлар билан комплекслар ҳосил қилмайди.

V гуруҳа асосий гуруҳача элементларининг минус уч валентли ҳолатда намоён қиладиган координацион сони 4 га тенг; масалан, $[NH_4]Cl$, $[PH_4]Cl$. Азот боника элементларининг комплекс бирикмаларида лиганд бўлишга интилади.

Беш валентли сурьманинг комплекс ҳосил қилиш хусусияти беш валентли фосфорникка қараганда кучлироқ ифодаланган. Фосфор, мышьяк ва сурьманинг (беш валентли ҳолатида) оксидхлорид комплекслари (масалан, $[SbOCl_4]K$ (ва гексафторидлари) масалан, $K[SbF_6]$) маълум. Беш валентли висмут кучли оксидловчи; унинг комплекслари беқарор. Лекин уч валентли висмутнинг анча барқарор комплекслари олинган. Бешинчи гуруҳанинг асосий гуруҳача элементларида изо ва гетерополикислоталар ҳосил бўлиши кузатилади.

Бешинчи гуруҳанинг қўшимча гуруҳача элементлари ванадий, ниобий ва тантал фтор ва оксифторид лигандлар билан комплекслар ҳосил қилади; масалан, $K[VF_6]$; $Na_3[TaF_8]$; $Na_3[NbOF_6]$. Улар ҳам изополи ва гетерополибирикмалар ҳосил қилишга мойил.

VI группанинг асоси группача элементлари олтингургурт, селен, теллур тўрт валентли ҳолатда фтор, хлор, бром ва оксифторидлар билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади, масалан, $\text{Na}_2[\text{TeCl}_6]$.

VI группа қўшимча группачаси элементларининг (хром, молибден, вольфрам) комплекс ҳосил қилиш хусусиятидан анча кучли. Уч валентли хромнинг тўрт, беш ва олти валентли молибден ҳамда вольфрамнинг жуда кўп комплекслари маълум.

Хром (III), таркибда азоти ва кислороди бўлган лигандлар билан жуда кўп комплекслар ҳосил қилади; масалан, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Уч валентли молибден ва вольфрам комплекслари ниҳоятда беқарор.

Тўрт ва беш валентли молибден ҳамда вольфрам комплекс бирикмаларининг координацион сони катта бўлади; масалан, $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$; $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.

VII группанинг асосий группача элементлари бошқа элементларнинг барқарор комплекслари таркибига донор сифатида кириди, KClO_4 , KClO_3 , KClO_2 ларни ҳам хлорнинг комплекс бирикмалари деб қараш мумкин.

Қўшимча группача элементлари марганец, техний ва рений турли комплекслар ҳосил қилади; марганец +2, +3, +4, +6 ва +7 валентли ҳолатларда, рений эса +3, +4, +5, +6 ва +7 валентли ҳолатларда комплекслар ҳосил қилади. Ренийнинг комплекслари марганецнинг мувофиқ комплексларига қараганда беқарор бўлади.

Икки валентли марганец қўшалоқ тузлар типидagi комплексларни ҳосил қилади; масалан $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Уч валентли марганец ва ренийнинг $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$, $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$; $[\text{Re}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ каби комплекслари олинган.

Тўрт валентли марганец ренийнинг $\text{K}_2[\text{ReF}_6]$; $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ каби комплекслари маълум.

Беш валентли ренийнинг $\text{Re}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ва $\text{K}_2[\text{ReOCl}_5]$ таркибли комплекслари олинган.

Беш валентли марганец комплекс бирикма ҳосил қилмайди.

K_2MnO_4 , K_2ReO_4 ва KMnO_4 , KReO_4 лар олти ва етти валентли марганец ва ренийнинг комплексларидир.

Кейинги йилларда VIII группанинг асосий группача элементлари ичида ксеоннинг фторидли комплекслари олинган; масалан, $\text{K}_2[\text{XeF}_6]$.

VIII группанинг қўшимча группача элементлари Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir, Pt—жуда яқин комплекс ҳосил қилувчи элементлар бўлиб, таркибда азот ва кислород бўлган лигандлар, галогенлар билан жуда кўп ва барқарор комплекслар беради.

Юқорида келтирилган маълумотлар асосида қуйидаги хулосаларни чиқариш мумкин:

1. Элементларнинг кислородли, азотли ва олтингургуртли лигандлар билан комплекс ҳосил қилиш хусусияти даврий системанинг VIII группа ва уларга яқин жойлашган элементларда кучли ифодаланган.

2. Катта давр элементларида бу хусусият кичик давр элементларидагига қараганда кучлироқ намоён бўлади.

3. Инерт газларнинг ва уларга яқин жойлашган I ва VII группалар асосий группача элементларининг комплекс ҳосил қилиш хусусияти анча кучсиз.

ХIII б о б

МЕТАЛЛАР

94-§. Металларнинг умумий хоссалари. Д. И. Менделеев даврий системасидаги 104 элементнинг 81 тасини металлар ташкил қилади. Металларнинг 12 таси *s*-элементлар, 32 таси *d*-элементлар, 28

таси / элементлар ва қолган 9 таси р-элементлардир. р-элементлардан германий, висмут, полоний, қалай металлмас хоссаларни ҳам намойиш қилади.

Металларнинг ўзига хос белгилари қуйидагилардан иборат.

1. Ҳар қандай металл ўзига хос ялтироқликка эга, бунинг сабаби шуки, улар ёруғлик нуруни спектрнинг кўзга кўринувчан соҳасида қайтариш хусусиятига эга.

2. Металлар иссиқлик ва электрни яхши ўтказади. Металларнинг электр ўтказувчанлиги температура ортиши билан пасаяди ва аксинча қаршилиги температура ортуви билан ортади.

3. Қўпчилик металллар одатдаги шароитда кристалл ҳолатда бўлади, уларнинг координацион сони катта қийматга эга (8 ва 12 га тенг).

4. Металлар қўзилувчан ва яссиланувчан бўлади.

5. Металлар электр мусбат элементлардир, яъни уларнинг оксидлари кўпинча сув билан бирикиб асослар ҳосил қилади.

Металларда бу беш хусусиятнинг борлигига асосланиб, металлнинг ички тузилиши ҳақида маълум тасаввур яратиш мумкин. Масалан, металл ёруғликни қайтариш хусусиятига эга бўлгани учун, жуда юпқа металл пластинка ҳам шаффоф (тишқ) бўлмайди. Бунга асосланиб, металл жуда зич тузилган (яъни металлнинг ҳажм бирлигида жуда кўп атомлар бор) дейиш мумкин.

Металларнинг осон деформацияланишига кўра уларнинг кристалл панжараси у қадар мустаҳкам эмас, панжаранинг бир текислиги унинг иккинчи текислигига нисбатан осон ҳаракатлана олади, деган хулосага келиш мумкин.

Металларнинг иссиқлик ва электрни яхши ўтказиши—зарядланган заррачалар металлнинг кристаллари орасида осон ҳаракатланиши ҳақида маълумот беради. Ниҳоят, металлларнинг электрмусбат элементлар жумласига кириши—валент электронларнинг металл атомидан осонгина чиқиб кета олишини кўрсатади. Лекин бу хусусиятларнинг ҳеч қайсиси оддий моддаларни «металл» ёки «металлмаслар» синфига ажратиш учун асос бўла олмайди.

Оддий моддаларни «металл» ёки «металлмаслар» га ажратиш учун химиявий боғланиш типини асос қилиб олиш, кўп масалаларни изоҳ қилишда жуда тўғри хулосаларга олиб келади. Демак, заррачалари орасида металл боғланишли оддий моддаларни металллар жумласига, ковалент боғланишли оддий моддаларни эса металлмаслар жумласига киритиш керак.

Оддий моддаларни бундай икки туркумга ажратиш бир томондан мутлақ ва иккинчи томондан нисбий характерга эга. Айни шароитда оддий моддаларни металл ва металлмасларга ажрата оламиз, лекин баъзи оддий моддаларнинг «металлар» ёки «металлмаслар» туркумига киритилиши ташқи шароитнинг ўзгаришига боғлиқ бўлади. Масалан, сурма «металлмаслар» туркумига киритилади, лекин сурманинг электр ўтказувчанлиги температура ортиши билан қомайди. Буни этиборга олганимизда сурмани «металлар» туркумига

критишга туғри қелади. Қалай 13.2 °С дан юқорида металл, лекин температура пасайиб —40° га етганда оқ қалай «кул ранг қалайга» айланади. Кул ранг қалайнинг кристалл катаци худди олмос, кремний ва германийларнинг кристалл катаци сингаридир. Кул ранг қалайда атомлар ўзаро ковалент боғланишлар ҳосил қиладди; у ярим ўтказувчанлик хоссаларга эга; унинг электр ўтказувчанлиги, худди металлмасларники каби, температура пасайиши билан камаяди.

Химиявий боғланиш типига кўра оддий моддаларни «металлар» ва «металлмаслар»га ажратиш ярим ўтказгичларнинг хоссаларини туғри изоҳлашга имкон беради. Масалан, одатдаги шаронда бор, углерод, кремний, германий, селен, теллур каби металлмасларда атомлар бир-бири билан ковалент боғланган. Лекин бу моддалар киздирилганда (ёки электр таъсирида) атомлараро ковалент боғланишлар емирилиб, орада эркин электронлар пайдо бўла бошлайди. Шунинг ўчун бу элементлар ярим ўтказгичлар жумласига киряди.

95-§. Металларнинг ички тузилиши. а. „Электрон газ“ назарияси. 1900 йилда Друзе таклиф этган «электрон газ» назариясига мувофиқ, металл мусбат зарядли ионлар ва улар орасида тартибсиз ҳаракат қилувчи эркин электронлардан иборат, бу электронлар газ молекулалари бўйсунган қонунларга бўйсуняди. Шунга кўра, «электрон газ» термини киритилган, Друзе фикрича, «электрон газ» ўзининг «температураси», «босими», «ҳажми» ва «зичлигига» эга.

«Электрон газ»нинг металл ичидаги босими неча минг атмосфера билан ўлчанади. Масалан, 1г-атом мис (64 г Си) одатдаги шаронда 7,1 мл ҳажмини эгаллайди. Унинг ҳар атоми биттадан эркин электрон беради. 7,1 мл мисдаги эркин электронлар сони $6,06 \cdot 10^{23}$ га тенг бўлади; бинобарин, «электрон газнинг» босими, Менделеев—Клапейрон тенгламасига мувофиқ (27 да):

$$P = \frac{nRT}{v} = \frac{1 \cdot 62360 \cdot 300}{7,1 \cdot 760} \approx 3100 \text{ атм.}$$

га тенг бўлади.

Металлда «электрон газнинг» зичлиги ҳам инҳоятда катта: 1 мл 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 берилаганида, электронлар тартибсиз ҳаракатини йўқотиб маълум йўналишда югура бошлайди. Электронларнинг бу ҳаракатига мусбат ионлар тўсқинлик қиладди. Температура кўтарилиши билан ионларнинг тебраниш ҳаракати кучайиб, тебраниш амплитудалари катталашади. Шунда ионларнинг электронлар билан тўқнашиш эҳтимоллиги ортади. Бинобарин, электронларнинг маълум йўналиш сари ҳаракати қийинлашади. Бонқача айтганда, металлнинг электр ўтказувчанлиги температура ошганида камаяди. Лекин, Друзе назарияси, абсолют нолга яқин температураларда металллар «ўта ўтказувчанликка» эга эканлигини ва металлларнинг иссиқлик сиғимини тушунтирма олмади. Друзе назарияси

риясига кўра металлнинг иссиқлик сизими 9 кал/г-атом бўлиши керак эди, лекин кўп металлларда иссиқлик сизим 6 кал/г-атом га тенг. Эндиликда бу назариядан «металлларда эркин электронлар бор» деган гоя сақланиб қолди, холос.

б. Металлларнинг тузилиши ҳақида зоналар назарияси. Зоналар назарияси ҳам металлларда эркин электронлар борлигини эътироф этади. Бу назария асосида қуйидаги мулоҳазалар бор:

металлнинг кристалл панжарасидаги 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.

Электроннинг энергиясини бирининг устига иккинчиси жойланган горизонтал чизиқлар шаклида тасвирлаш мумкин (30-расм).

Металллардаги эркин электронларни (уларнинг энергиялари қийматиغا қараб) уч зонага ажратиш мумкин:

1) тўлиқ зона (ВГ), 2) ўтказувчан зона (АБ) ва 3) тақиқ зона (БВ). Тўлиқ зона антипараллел спинли ва кичик энергияли электронлар билан банд, баъзан электронлар билан батамом тўлмаган бўлади, баъзан ортқича тўлиб, ҳатто металлнинг ўтказувчанлик зонасигача етади. Фақат ортқича энергияга эга бўлган электронлар (пастки зонанинг иситилган ёки электр майдони таъсирига тушган электронлари) устки—ўтказувчан зонага ўтиши мумкин.

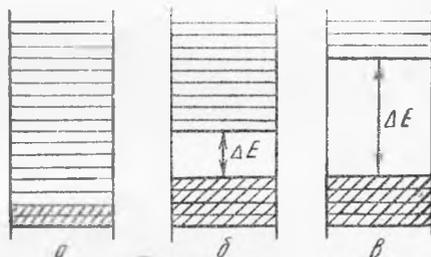
Металлларда тақиқ зоналарнинг мавжудлиги атомларнинг энергия орбиталарини эслатади.

Металлларнинг ички тузилиши ҳақида зоналар назарияси металлнинг электр ўтказувчанлигини (ва бошқа хоссаларини) қониқарли равишда изоҳ қила олади; шунингдек, бу назария изолятор ва ярим ўтказгичлар мавжудлигини ҳам тушунтиради.

96-§. Металлларнинг табиатда учраши. Металллардан «асл» металллар олтин, платина, кумуш, (баъзан мис, қалай, симоб) табиатда эркин, яъни туғма ҳолда учрайди.

Металлларнинг асосий массаси Ер қобиғида бирикмалар ҳолида учрайди. Соф металлларни саноат миқёсида ҳосил қилиш учун яроқли табиий хом ашё металл рудаси номи билан юритилади.

Рудалар кўпинча тоза бўлмайди, уларга бекорчи жинслар—қум, лой, оҳақтош ва бошқалар аралашган бўлади. Ҳар қандай руданига туширилишидан аввал бекорчи жинслардан тозаланиши, бошқача айтганда «бойитилиши» лозим. Баъзан рудаларнинг бойитилган шак-



30-расм. Металлларнинг квант зоналарида электронларнинг энергетик даражалари

ли «концентрат» деб аталади. Рудалар турли усуллар билан бойитилади. Кўпчилик рудалар флотацион усулда бойитилади.

Металлар рудаларининг биринчи туркуми оксидли рудалардир. Бунга темир рудаларидан—қизил темиртош (Fe_2O_3), қўнғир темиртош $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ва магнитли темиртош (Fe_3O_4), алюминий рудаси—боксит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), марганец рудаси—пиролитизит (MnO_2), қалай рудаси (SnO_2), висмут охраси (Bi_2O_3) ва бошқалар мисол бўла олади.

Жуда кўп металллар табиатда сульфидлар ҳолида учрайди. Бундай рудалар одатда Ер нўстлоғининг чуқурроқ қисмига жойлашган бўлиб, уларга сув, карбонат ангидрид, ҳаво кислороди таъсир этмаган (шунинг учун улар бирламчи тоғ жишлар деб юритилади). Мисол учун, мис колчедани ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$), мис ялтироғи (Cu_2S), киноварь (HgS), қўрғошин ялтироғи (PbS), рух алдамаси (ZnS) ва бошқаларни кўрсатиш мумкин. Баъзан бир неча металлларнинг сульфидлари аралаш ҳолда учраб, полиметалл рудани ташкил қилади. СССРда Олтой, Қозоғистон, ЎзССР, Қавказ, Узоқ Шимол ва бошқа районларда полиметалл рудалар учрайди. Баъзи металллар хлорид, сульфат, карбонат ва фосфатлар ҳолида учрайди, масалан, карналит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), сильвинит ($\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$), тоштуз (NaCl), каннит ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), кизерит ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), полигалит ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), сидерит (FeCO_3), гальмей (ZnCO_3) ва ҳоказо. Бундан ташқари баъзи металллар силикатлар таркибига киради. Сийрак-ер металллар (церий ва унинг йўлдошлари)—умумий формуласи MePO_4 бўлган монацит минерали ҳолида учрайди.

97-§. Металларнинг оливиши. Рудалардан металллар ажратиб олишнинг бир неча усули мавжуд. Бу усуллар қайтарилш, термик парчаланиш ва алмашиниш процессларига асосланган. Техникада бу процесслар металлургиянинг турли кўринишларида (пирометаллургия, гидрометаллургия, электрометаллургияда) амалга оширилади.

Қайтарилш процессларига мисол тариқасида қуйидаги реакцияларни келтирамиз:

а) қалайнинг кўмир билан қайтарилши:



б) рух оксиднинг уғлерод (II)-оксид билан қайтарилши:



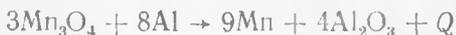
в) молибден оксиднинг водород билан қайтарилши:



г) титан хлориднинг натрий таъсирида қайтарилши:



д) металл оксидларнинг Si, Al, Mg ва бошқалар таъсирида қайтарилши:



(алюминотермия)

е) металл ионларининг катодда қайтарилиши:

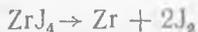


ж) нодир металлларнинг комплекс бирикмалардан қайтарилиши:



Термик парчаланниш процессларига мисол тариқасида қуйидаги реакцияларни келтирамыз:

а) цирконий (IV)-йодиднинг чуғланган вольфрамда термик парчаланниши:



б) никель карбонилнинг термик парчаланниши:



в) германий (II)-йодиднинг юқори температурада парчаланниши:



Термик парчалаш йўли билан булардан ташқари Cr, Ti, V, Nb ва Ta каби металллар ҳам олишади.

Ниҳоятда тоза металллар олиш учун моддаларни вакуумда ҳайдаш усулидан ҳам 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 буладиган муз таркибида туз бўлмайди. Бундан фойдаланиб металллар (ва баъзи бошқа материаллар) қўшимча бегона моддалардан тозаланади. Буниш учун тозаланиши керак бўлган металлдан таёқчалар тайёрлаб, у инерт газ билан тўлатилган кварц найга киритилади. Сувга таёқча бир чеккасида қиздирила боради. (Қиздириш учун юқори частотали генераторга уланган ғалтак ишлатилади.) Таёқчанинг қиздирилаётган қисми суюқланади, бегона моддалар шу ерга тушланади; қиздирувчи ғалтак суртилганида таёқчанинг қўшни қисми суюқланади; барча бегона модда энди бу ерга йиғилади; таёқчанинг қолган қисмида бегона моддалар қолмайди. Ғалтак яна илгарироқ суртилиб, яна қўшни қисми суюқлантиради; шу тариқа қиздириш таёқчанинг охириги қисмига қадар етказилиб, таёқчадаги бегона моддаларнинг ҳаммаси чиқариб юборилади. Шу процессни бир таёқчанинг ўзи билан бир неча бор такрорлаб, материални яқинлаб тозалаш мумкин. Масалан, олтин бу йўл билан тозаланганида унда 99,9999999% Au бўлади.

Қиздириш воситаси сифатида электрон—нур лампалар ёрдамида зоналар бўйлаб суюқлантириш усули билан нисбий, тантал, вольфрам ва бошқа металлларни бегона моддалардан (Fe, Ni, Si, Cu ва бошқалардн) тозалаш мумкин.

98-§. Металлларнинг физикавий хоссалари. Симобдан (ва қисман невийдан) ташқари барча металллар одатдаги шароитда ўзига хос ялтиқоқликка эга бўлган қаттиқ жисмлардир. Металлларнинг физика-

ний хоссалари жумласига уларнинг оптикавий, термикавий, механикавий, электр ва бошқа хоссалари киради. Металларнинг оптикавий хоссалари — уларнинг ялтироқлиги ва шаффоф эмаслигидир. Алюминий ва магний яхлит ҳолатда ҳам, кукун ҳолида ҳам ялтироқ металл; бошқа металллар эса фақат текис сиртли яхлит ҳолатдагина ялтироқ бўлиб, кукун ҳолатда ялтироқ эмас.

Кумуш, палладий ва индий энг кўп металллик ялтироқликка эга. Шунинг учун ҳам кумуш ва палладий кўзгу ишлаб чиқаришда ишлатилади. Кўп металллар тўқ кул ранг билан оқ кумуш ранг орасидаги тусга эга. Олтин ва цезий сариқ, висмут қизғиш, мис тўқ пушти рангли бўлади. Металларнинг буларни алангани маълум тусга бўяйди. Масалан, натрий — сариқ, калий — бинафша рангга, стронций — қизил, кальций — қовоқ рангга бўяйди. Бу ҳодиса асосида спектрал анализ усули яратилган. Ердаги ва космосдаги моддаларнинг атом спектрларини текшириш натижасида уша моддаларнинг химиявий таркиби аниқланади.

Металларнинг электр ўтказувчанлиги. Барча ўтказгичлар икки гурпуга бўлинади: 1) электрон — ўтказгичлар (металл ва ярим ўтказгичлар); 2) ион ўтказгичлар (электродитлар). Металлар ва ярим ўтказгичлар орқали электр токи ўтганда ҳеч қандай химиявий ўзгариш содир бўлмайди. Шунинг учун улар биринчи хил ўтказгичлар жумласига киради. Электродитлар (яъни иккинчи хил ўтказувчилар) орқали электр токи ўтганда, албатта, химиявий ўзгариш содир бўлади.

Металларнинг электр ўтказувчанлиги температура ортиши билан камайди, температура пасайиши билан ортади; нихоят, абсолют нолга яқин температурада металлларнинг электр ўтказувчанлиги чексиз катта қийматга эришади — металл ўта ўтказгич бўлиб қолади. Ҳамма металллар электрини бир хилда ўтказавермайди. Кумуш энг яхши ўтказида, висмут энг ёмон. Кумушнинг 0° даги электр ўтказувчанлиги $66,7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \text{ см}^{-1}$, мисники $64,5 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, литийники $11,8 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, бериллийники $18 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, алюминийники $40 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, темирники $11,2 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, сямобники $4,4 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, висмутники $0,9 \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ га тенг.

Шунга асосланиб, металлларни, электр ўтказувчанлигига кўра қуйидаги қаторга териш мумкин;

Ag, Cu, Au, Cr, Al, Mg, Na, Jr, W, Be, Li, Fe... Hg, Bi

Металл бегона моддалар қўшимчасидан тозаланганида унинг электр ўтказувчанлиги ортади.

Металларнинг иссиқ ўтказувчанлиги. Металларнинг иссиқ ўтказувчанлиги уларнинг электр ўтказувчанлиги билан параллел равишда ўзгаради. Видеман — Франц қонунига мувофиқ, металлларда иссиқ ўтказувчанликнинг электр ўтказувчанликка нисбати доимий катталиқ бўлиб, металлнинг табиатига жуда кам боғлиқ. Металларни иссиқ ўтказувчанлик 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 ўтказишади.

Металларнинг муҳим физикавий хоссаларига уларнинг магнит хоссалари, пластиклиги, қаттиқлиги, солиштирма оғирлиги, суюқланиш ва қайнаш температуралари киради.

Солиштирма оғирлиги 5 дан кичик металлар енгил металлар, 5 дан катталари оғир металлар дейилади. Суюқланиш температураси 800° дан паст бўлган металлар — осон суюқланувчан, 1000° дан ортиқ бўлганлари — қийин суюқланувчан металлар дейилади.

Металларнинг заррачалари бу ҳолатида бир атомли молекулалардан иборат.

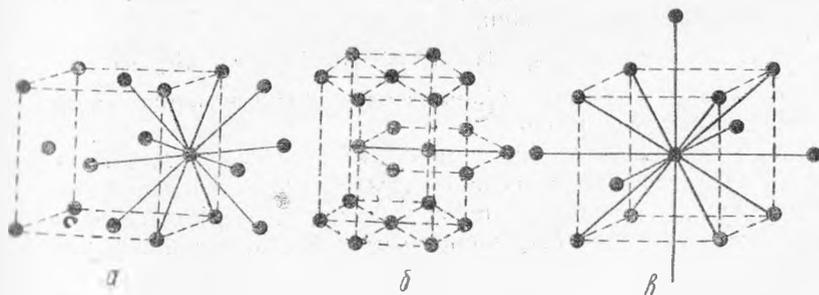
Темир ва унинг қотишмалари — қора металлар деб, қолган металлар эса «рағин» металлар деб юритилади; фақат асл металлар — Au, Ag, Pt, Jg бунга кирмайди.

V, Mo, Fe, Jn, Zr, La, Nb, Re, Ge, Ga, Tl ва бошқалар нодир металлардир. «Нодир металлар» ибораси шартли бўлиб, металл рудаларининг қанчалик топилганлигига ва тоза металл ажратиш олиш усуллариининг такомиллашганлигига боғлиқ; бир вақтлар «нодир металл» деб ҳисобланган титан эндиликда бу қаторга кирмайди.

99-§. Металларнинг кристалл тузилиши. Деярли барча металлар кристалл ҳолатда бўлади. Металлар суюқ фазадан кристалланганида турли шаклдаги майда поликристаллар ҳолига ўтади. Махсус тажрибалар билан бир хил шаклдаги йирик монокристаллар ҳосил қилиш мумкин.

Металлар ниҳоятда зич кристалл структуралар ҳосил қилади. Уларнинг деярли ҳаммаси қуйидаги фазовий катакларга эга.

1. Ёқлари марказлашган куб шаклли катак. Кубнинг 8 та учида 8 та заррача, 6 та ёқда 6 та заррача туради. Al, Ag, Au, Ca, Cu, β -Co, β -Ce, Jg, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh лар бу шаклда кристалланади; ҳар қайси заррачанинг координатцион сони 12 га тенг (31-расм, а).



31-расм. Металларнинг кристаллик панжаралари:
а) ёқлари марказлашган куб, б) гексагональ катак,
в) ҳажмий марказлашган куб

2. Ҳажмий марказлашган куб. Диагоналларининг кесилган жойида 1 та заррача, кубнинг учларида 8 та заррача бўлади. Ba, Cr, Cs, α -Fe, β -Fe, σ -Fe, K, Li, Mo, Rb, Ta, W, V лар бу шаклда кристаллланади. Бунда ҳар қайси заррачанинг координацион сони 8 га тенг. (31-расм. б).

3. Гексагоналъ катак. Устки ва остки сиртларда биттадан иккита заррача, устки ва остки сиртларнинг ҳар қайси бурчагида биттадан 12 та заррача, еттита заррача бир текисликка жойланганида (31-расм, в) пайдо бўладиган учта «чуқурча» жойида учта заррача бўлади. Be, Cd, α -Ge, α -Co, Hg, Mg, Os, Ru, Ti, Zr лар бу шаклда кристаллланади. Бу катакда ҳар қайси заррачанинг координацион сони 12 га тенг.

Кристалл панжаранинг у ёки бу хилда бўлиши металлнинг хоссаларига таъсир қилади. Масалан, қалай кристаллари иссиқликни бир йўналишда яхши, иккинчи йўналишда ёмон ўтказadi. Ташки шароит (температура ва босим) ўзгарганда баъзи металларнинг кристалл панжаралари қайта қурилади, бир шаклдан бошқа шаклга ўтади; улар ҳатто аллотропик шакл ўзгаришларини бошқа-бошқа қилиб юборади.

100- §. Металларнинг химиявий хоссалари. Металлар ўздан электрон бериш хусусиятига эга бўлган элементлардир. Шунинг учун улар химиявий бирикмаларда фақат мусбат валеитлик намоён қилади:

а) металлнинг ион радиуси қанча катта ва заряди кичик бўлса, металл шунча кучли асос хосса намоён қилади;

б) металлнинг ион радиуси қанча кичик, ион заряди катта бўлса, металл шунча кучли кислота хоссасини намоён қилади.

Металларнинг кучланишлар қатори. Ҳар қандай ноасл металл ўздан кўра аслоқ металлни ўша металл тузи эритмасидан сиқиб чиқара олади. Масалан, ноасл металл темир ўзига қараганда аслоқ металл мисни мис тузлари эритмасидан сиқиб чиқаради.



Шунингдек, агар қўрғошин тузи эритмасига рух метали туширилса, қўрғошин рухга қараганда аслоқ бўлгани учун, рух қўрғошинни унинг тузи таркибидан сиқиб чиқаради:



Металларни бу хоссасига асосланиб, қуйидаги Бекетов қаторига териш мумкин.

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Ag, Hg, Au

Бу қаторда чапдан ўнгга томон металлни «аслиги» ортади; аксинча, ўнгдан чапга ўтганда металлни «ноасллиги» кучаяди. Бу қатор металларнинг кучланишлар қатори деб юритулади.

Бу қаторда турувчи металлар ишгирёкида гальваник элемент яратсак «ноасл» металл маъриф қутбни (катодни) ва «ас.» металл мусбат қутбни (анодни) ташкил қилади. Масалан, CuSO₄ эритмасига

туширилган Cu ни ZnSO_4 эритмасига туширилган Zn билан 32-расмда кўрсатилгани каби бирлаштириб, Якоби элементини ҳосил қилсак, Cu мусбат Zn — манфий қутб бўлади.

Электронлар рухдан чиқиб, ташқи занжир орқали мисга боради ва эритмадаги Cu^{2+} ионлари билан бирикиб, Cu атомларини ҳосил қилади. Катодда мис чўқади. SO_4^{2-} ионлар диафрагма орқали ўтиб Zn^{2+} ионлари билан бирикади.

Якоби элементида куйидаги химиявий реакция боради:

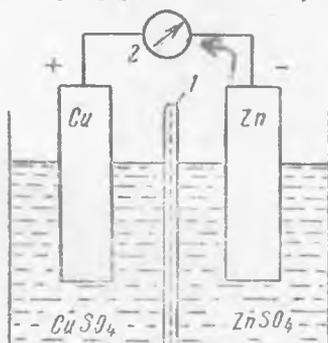


Унинг ҳисобига электр энергияси ҳосил бўлади. Бундай реакцияларнинг ҳаммасида ҳам асл металл қийтарилади; бу металл катод вазифасини ўтайди, яъни электронлар қабул қилади, ноасл металл оксидланади, бинобарин, ўзидан электронлар бериб, анод вазифасини ўтайди.

101-§. Металларнинг нормал электрод потенциаллари. Металларнинг «асл» ёки «ноасл»лигини характерлаш учун уларнинг 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 поляр молекулаларига тортилиб, металлдан эритмага ута бошлайди: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + ne$; Бу ерда Me — металл, Me^{n+} — металл иони; бунинг натижасида мусбат ионларнинг бир қисmini йўқотган металл ортқича электронларга эга бўлиб қолади-да, манфий зарядланади, эритма эса мусбат зарядланади. Металлдан эритмага ўтган мусбат ионлар манфий зарядланган металлга тортилади ва металл сирти яқинига жойланиб, қўш электр қават ҳосил қилади (33-расм). Бунинг натижасида металл билан эритма орасида потенциаллар айирмаси вужудга келади; бу қиймат металлнинг электрод потенциали деб аталади.

Металлнинг электрод потенциали E металлнинг хоссаларига, эритмадаги металл ионларининг концентрациясига ва температурага боғлиқ. Бу бўғданиш Нернст формуласи билан ифодаланади:

$$E = E_0 + 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \lg C$$



32-расм. Якоби элементининг схемаси, 1—ўзидан сульфат ионларини ўтказувчи диафрагма, 2— гальванометр



33-расм. Нормал водород электрод

Бу формулада R — газ константаси (8,31 жоуль/градус), T — абсолют температура, C — эритманинг концентрацияси, F — Фарадей сони, (96500/кулон) n — металлнинг бир атоми берадиган электронлар сони; 20°C учун Нернст формуласи

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg C \text{ бўлади.}$$

Агар $C = 1$ г-ион/л бўлса, $E = E_0$ бўлади. Демак, металл ионларининг концентрацияси 1 г-ион/л га тенг бўлган металл тузи эритмасига ўша металл туширилса, металлнинг электрод потенциали E_0 га тенг бўлади; E_0 — металлнинг нормал электрод потенциали деб юритилади.

Ҳар қайси металлнинг нормал электрод потенциали маълум температурада маълум қийматга эга. Металлнинг нормал электрод потенциалини ўлчаш учун металл бирор тузининг 1 г-ионли эритмасига туширилади ва потенциали маълум бўлган иккинчи электрод билан бирлаштирилиб, бу икки электроддан гальваник элемент ясалади. Ҳосил қилинган гальваник элементнинг электр юритувчи кучи ўлчанади. Сўнгра унинг қийматидан фойдаланиб, номаълум нормал электрод потенциал ҳисобланади, чунки гальваник элементнинг электр юритувчи кучи мусбат ва манфий электрод потенциаллар айирмасига тенг:

$$E = E_1 - E_2$$

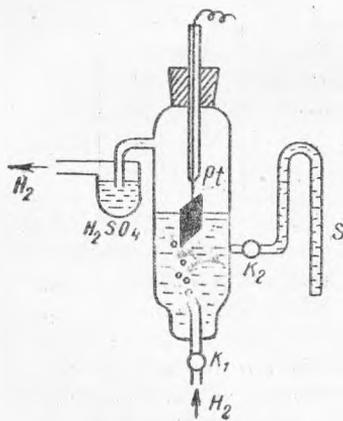
Бу ерда E — гальваник элементнинг электр юритувчи кучи, E_1 — мусбат электрод потенциали, E_2 — манфий электрод потенциали.

Нормал электрод потенциалларни ўлчашда нормал водород электрод потенциали шартли равишда нолга тенг деб қабул қилинади.

Нормал водород электрод тайёрлаш учун H_2SO_4 нинг таркибида 1 г-ион/л водород ионлари бор эритмасига сирти платина билан қопланган платина электрод туширилиб, унга 1 атм босимда водород газни юбориб турилади (34-расм).

Платинага ютилган водород ионлари худди металл электродларданги каби, эритмага ўтади: $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e$ Шунинг учун водород билан тўйинган платинани водород электрод деб қабул қилиш мумкин. Водород электрод учун Нернст формуласи қуйидагича ёзилади:

$$E = E^0 + \frac{0,058}{1} \lg [\text{H}^+]$$



34-расм. Водород электрод

Агар $[\text{H}^+] = 1$ г-ион/л бўлса, $E = E^0 = 0$ дир.

Водород электрод ва синалаётган металлнинг нормал электродидан иборат гальваник элементнинг электр юритувчи кучини ўлчаб, айни металлнинг нормал электрод потенциалини бевосита ҳисоблай оламиз. Амалда қулайлик туғдириш мақсадида водород электрод ўрнида нормал каломель электроддан фойдаланилади, унинг нормал электрод потенциали 0,282 вольт /25°да/ масала, рухнинг нормал электрод потенциалини ўлчаш учун ZnSO_4 нинг 1 г-ион/л концентрацияли эритмасига рух пластинкаси туширилиб, бу электрод нормал каломель электрод билан туташтирилади; натижада



дан иборат гальваник элемент ҳосил бўлади. Тажриба асосида бу элементнинг (электр юритувчи кучи 1,042 вольтга тенлиги аниқланган. Демак:

$$1,042 = 0,282 - E^0x$$

(Шу ерда E^0x — рухнинг нормал потенциали.)

Вундан $E^0x = 0,282 - 1,042 = -0,76$ вольт келиб чиқади. Шу усулда барча металлларнинг нормал электрод потенциаллари топилган. 15-жадвалда энг муҳим металлларнинг нормал электрод потенциаллари келтирилган.

15-жадвал

Электрод	Процесс	E_0 вольт
Li/Li ⁺	Li \rightarrow Li ⁺ + e	- 3,02
K/K ⁺	K \rightarrow K ⁺ + e	- 2,92
Ca/Ca ²⁺	Ca \rightarrow Ca ²⁺ + 2e	- 2,87
Na/Na ⁺	Na \rightarrow Na ⁺ + e	- 2,71
Mg/Mg ²⁺	Mg \rightarrow Mg ²⁺ + 2e	- 2,38
Al/Al ³⁺	Al \rightarrow Al ³⁺ + 3e	- 1,67
Mn/Mn ²⁺	Mn \rightarrow Mn ²⁺ + 2e	- 1,12
Zn/Zn ²⁺	Zn \rightarrow Zn ²⁺ + 2e	- 0,76
Cr/Cr ³⁺	Cr \rightarrow Cr ³⁺ + 3e	- 0,74
Fe/Fe ²⁺	Fe \rightarrow Fe ²⁺ + 2e	- 0,44
Cd/Cd ²⁺	Cd \rightarrow Cd ²⁺ + 2e	- 0,40
Co/Co ²⁺	Co \rightarrow Co ²⁺ + 2e	- 0,27
Ni/Ni ²⁺	Ni \rightarrow Ni ²⁺ + 2e	- 0,23
Sn/Sn ²⁺	Sn \rightarrow Sn ²⁺ + 2e	- 0,14
Pb/Pb ²⁺	Pb \rightarrow Pb ²⁺ + 2e	- 0,13
H ₂ /2H ⁺	H ₂ \rightarrow 2H ⁺ + 2e	0
Sb/Sb ³⁺	Sb \rightarrow Sb ³⁺ + 3e	+ 0,20
Bi/Bi ³⁺	Bi \rightarrow Bi ³⁺ + 3e	+ 0,22
Cu/Cu ²⁺	Cu \rightarrow Cu ²⁺ + 2e	+ 0,34
Ag/Ag ⁺	Ag \rightarrow Ag ⁺ + e	+ 0,80
Hg/Hg ²⁺	Hg \rightarrow Hg ²⁺ + 2e	+ 0,86
Au/Au ⁺	Au \rightarrow Au ⁺ + e	+ 1,68

Металлларнинг нормал электрод потенциали маълум бўлганидан кейин, ҳар қандай гальваник элементнинг электр юритувчи кучини ҳисоблай оламиз.

Юқоридаги жадвалда келтирилган металлларнинг нормал электрод потенциаллари ўсиши тартибида бир қаторга терсак, уларнинг кучлигини қатори келиб чиқади.

102-§. Электролиз. Қиздириб суюқлантирилган электролит ёки унинг суюдаги эритмаси орқали электр токи ўтганида содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш процесслари электролиз деб ата-

лади. Электролиз назариясини тушиниш 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 киради: анионлар анодга, катионлар катодга томон ҳаракат қилади. Катионлар катодга бориб, ундан электронлар олади, анионлар эса аксинча, ортиқча электронларни анодга беради; катодда қайтарилиш, анодда оксидланиш процесслари содир бўлади. Натижада, электролиз маҳсулотлари ё эркин ҳолда ажралиб чиқади ёки ўзаро (ёки эритувчи билан) химиявий реакцияга киришади. Қўпинча, туз, кислота ва ишқорлар электролиз қилинганда, ўша моддалар таркибига кирган элементлар ажралиб чиқмасдан, катодда водород ва анодда кислород ажралиб чиқади. Масалан, K_2SO_4 , KNO_3 , KOH , H_2SO_4 каби моддаларнинг эритмалари электролиз қилинганда водород ва кислород ажралиб чиқади. Бунинг сабаби шундаки, эритмада электролит

ионлари билан бирга сув ионлари H^+ ва OH^- 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 нормал потенциалига, концентрациясига ва баъзан, электрод қандай моддадан иборатлигига боғлиқ бўлади. Умуман, металл ўз электронларини қанча осон берса, унинг ионлари шунча қийин нейтралланади. Шу сабабдан, металлларнинг кучланишлар қаторида водороддан чапда турган K , Na , Ca , Mg ва Al металлларининг бирикмалари электролиз қилинганда катодда газ ҳолатидаги водород ажралиб чиқади:



Чунки бу металлларнинг нормал электрод потенциаллари билан водороднинг нормал электрод потенциали орасида катта фарқ бор. Водород ажралиб чиққан сари эритмадаги сувнинг янги молекуллари диссоциланаверади, бунинг натижасида катод яқинида гидроксил ионлари тулланиб, эритма ишқорий реакцияга 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. Лекин катод натрийга нисбатан индеферент бўлмаса, катодда натрий ажралиб чиқа олади: масалан, ош тузи эритмасини электролиз қилишда катод сифатида симоб электрод ишлатилса, катодда натрий амальгамаси ҳосил бўлади.

Металларнинг кучланишлар қаторида рух билан водород орасидаги металллар бирикмаларининг электролизи жуда ажойиб боради. Масалан, рух хлорид эритмаси электролиз қилинганда, назарий жиҳатдан олганда, рух ажралиб чиқмаслиги лозим, чунки рухнинг нормал потенциали $E_0 = -0,76$ вольт. Ваҳоланки катодда рух аж-

ралиб чиқади. Бунинг сабаби шундаки, рух электродда водород ажралиб чиқиши қийинлашади.

Темир, никель бирикмаларининг электролизиди ҳам шу ҳодиса юз беради. Буларда ўта кучланиш ҳодисаси катта роль ўйнайди.

Маълумки, манфий ионлар, шу жумладан гидроксил ионлари ҳам, анодга томон ҳаракат қилади. Агар манфий ион таркибиди кислород бўлса (масалан, NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ва ҳоказо), электролиз вақтида анодда газсимон кислород ажралиб чиқади. Бунинг сабаби гидроксил ионларининг зарядсизланишидир:

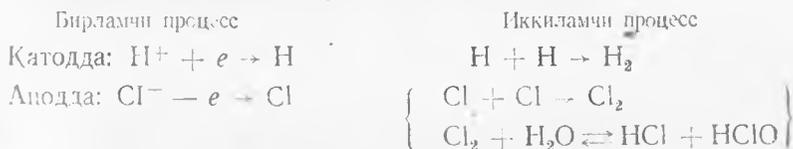


Гидроксил ионлари парчаланган сари сувнинг янги молекулалари диссоциланаверади; натижада анод яқинида водород ионларининг концентрацияси ортиб кетади.

Лекин таркибиди кислород бўлмаган анионлар (масалан, Cl^- , Br^- , S^{2-}) электролиз вақтида ўз зарядини йўқотиб, эркин ҳолда (хлор, бром, олтингугурт ҳолида) ажралиб чиқади. Бъэзан, электролиз жуда мураккаб боради. Масалан, сульфат кислотанинг концентралланган 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 процесслар боради. *Электр токи таъсирида ионларнинг электрон бириктириб олиши* *электрон бериш ҳодисаси бирламчи процессдир.* Лекин кўпинча, бирламчи процесс натижасида ҳосил бўлган нейтрал заррачалар *иккиламчи процессга*, яъни химиявий процессга учрайди. Масалан, HCl эритмасининг электролизиди қуйидаги бирламчи ва иккиламчи процесслар содир бўлади:



Электролиз вақтида содир бўладиган иккиламчи процесслар турли моддаларни электрохимиявий усул билан олишда, металлларни зангилмас металллар билан гальваник усулда қоплашда (никеллаш, кадмийлаш ва ҳоказоларда) катта аҳамиятга эга: масалан, катод сифатида сиртига никель юритилиши керак бўлган жисм, анод сифатида эса никель метали олиниб NiSO_4 эритмаси электролиз қилинса, катодда никель ажралиб чиққанлигидан катод сирти никель билан қопланади, анод эса эриб NiSO_4 га айланади. Натижада, эритмадаги NiSO_4 нинг миқдори ўзгармай қолади.

103-§. Электролиз қонуллари. Электр энергияси таъсирида вужудга келадиган химиявий процесслар унуми билан электр токи

ўртасида миқдорий боғланиш борлигини дастлаб (1836 йилда) инглиз олими М. Фарадей аниқлади. М. Фарадей фанга электрод, анод, катод, анион, катион, электролит, электролиз тушунчаларини киритди. Бу терминлар ҳозирга қадар қўлланилиб келади. Фарадей электр токи бир металл электрод орқали ўтганда бир хил натижа, бошқа металл электрод орқали ўтганда эса бошқа натижа чиқишини кузатди.

Баъзи металллар (мис, кумуш ва ҳоказо)дан электрод сифатида фойдаланилса улар эриб кетади, аммо баъзи моддалар (масалан, платина, графит) эримайди. Фарадей ўз текширишлари асосида электролиз қонунларини кашф қилди. Фарадей ўз тажрибаларини бажаришда бир неча гальваник элементни кетма-кет улаб, батарея ҳосил қилди; электролиз қилишда ана шу батареядан электр мэнбаи сифатида фойдаланди. У ўз текширишлари натижасида қуйидаги электролиз қонунларини топди:

1. Электролизнинг 1-қонуни қуйидагича таърифланади. *Электролиз вақтида электродда ажралиб чиқадиган модданинг оғирлик миқдори эритмадан ўтган электр миқдориغا тўғри пропорционал бўлади.*

Агар электродда ажралиб чиққан модданинг оғирлик миқдори m , электр миқдорини Q билан, ток кучини i , вақтни t билан ишораласак, Фарадейнинг 1-қонуни қуйидагича ёзилади:

$$m = KQ = Kit$$

бу ерда K —айни элементнинг электрохимиявий эквиваленти, яъни эритма орқали 1 кулон электр ўтганда ажралиб чиқадиган модда миқдори.

2. Фарадейнинг 2-қонуни. *Агар бир неча электролит эритмаси орқали бир хил миқдорда (кетма-кет уланган ҳолда) электр ўтказилса, электродларда ажралиб чиқадиган моддаларнинг оғирлик миқдорлари ўша моддаларнинг химиявий эквивалентларига пропорционал бўлади.*

Бир идишга AgNO_3 , иккинчи идишга HCl , учинчи идишга CuSO_4 , тўртинчи идишга FeCl_2 эритмалари солиниб, ҳар қайси идишга бир хил моддадан ясалган ва бир хил катталикдаги иккита электрод туширилиб, барча электродлар бир-бири билан кетма-кет уланиб электродларга ток берилса, система орқали 96500 кулон ёки 26,8 ампер-соат электр 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 ифодаланилади.

Унинг биринчи ва иккинчи қонунлари учун $m = \frac{3.11}{96500}$ ифода келиб чиқади. Бу ерда \mathcal{E} —модданинг химиявий эквиваленти. Электролиз вақтида асосий процессдан ташқари турли қўшимча ҳодисалар ҳам содир бўлиши сабабли маълум миқдор электр берилга-

нида электродларда ажралиб чиқадиган модданинг миқдорлари Фарадей қонунлари билан ҳисобланадиган миқдордан камроқ бўлади. Шунга кўра «электролиз унуми» ёки «токка нисбатан унум» деган тушунча киритилган:

$$\eta = \frac{m_1}{m} \cdot 100\%$$

бу ерда m_1 — амалда ажралиб чиққан модда миқдори, m — назарий миқдор, яъни $m = \frac{\mathcal{E} \cdot i \cdot t}{96500}$. Бинобарин:

$$\eta = \frac{m_1 \cdot 96500}{i \cdot t \cdot \mathcal{E}} \cdot 100\% \text{ га эга бўламиз.}$$

Мисол. Мис тузи эритмасини 50 ампер ток билан 5 соат электролиз қилганида, 275 г мис ажралиб чиққан. Электролиз унуми топилсин.

Ечиш: $m_1 = 275 \text{ г}$

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot i \cdot t}{96500} = \frac{31,8 \cdot 50 \cdot 5 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 298,45 \text{ г}$$

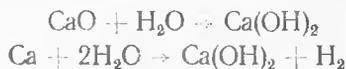
$$\eta = \frac{275}{298,45} \cdot 100\% = 92,15\%$$

104-§. Металларнинг сувга таъсири. Металларни нормал электрод потенциалларининг ортиб бориши тартибида бир қаторга терсак, Н. Н. Бекетовнинг активлик қатори келиб чиқади. Биринчи қарашда бу қаторда водороддан чапга жойлашган барча металллар сувдан водородни сиқиб чиқаради, деган хулосага келиш мумкин. Агар нейтрал сувда водород ионлари концентрацияси $H = 10^{-7}$

$\frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$ лигини назарга олсак, юқоридаги хулосани бошқачароқ таърифлашга тўғри келади. Чунки тоза сувга платина электрод тунширилса, ҳосил бўладиган потенциал қиймати Нернст формуласига мувофиқ

$$E = 0 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ в га тенг бўлади.}$$

Демак, металлларнинг активлик қаторида кадмийдан чапда жойлашган металларгина сувдан водородни сиқиб чиқара олади. Амалда металллар сув билан реакцияга киришишдан аввал металлнинг сирти оксид пардадан озод бўлиши керак, буни баъзан сувнинг ўзи йўқотади: масалан, сувга кальций ташланганида қуйидаги икки реакция боради:



Темир ва рух металлари сиртидаги оксид пардани одатдаги температурада сув йўқота олмайди. Шунинг учун бу металллар фақат сув буғи билан реакцияга кириша олади. Ишқорий ва ишқорий-ер металллар одатдаги температурадаёқ сувдан водород чиқаради.

105-§. **Металларга кислоталарнинг таъсири.** Металларнинг активлик қаторида водороддан чапга жойлашган барча металлар кислоталардан водородни сиқиб чиқара олади, масалан:



Баъзан металл сиртидаги оксид парда металлнинг кислотада эришига ёрдам беради. Масалан, мис сиртидаги оксид CuO хлорид кислотада эриганидан кейин металл яна ҳаво кислороди таъсиридан оксидланади, ҳосил бўлган оксид яна HCl да эрийди:



Шундай қилиб мис HCl да эришни давом эттираверади.

Металларнинг активлик қаторида водороддан ўнгга жойлашган металлар водород галогенидлар билан реакцияга киришиб, чўкмалар ҳосил қилади, масалан:



AgJ нинг тўйинган эритмасида кумуш ионлари концентрацияси

$10^{-16} \cdot \frac{e = \text{ион}}{1}$ бўлгани учун, кумушнинг электрод потенциали:

$$E = 0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-16} = -0,144 \text{ в дпр.}$$

Демак, бундай шароитда кумуш металларнинг активлик қаторида водороддан салгина чапга жойланади, шунинг учун HJ дан водородни сиқиб чиқара олади. Водород галогенидлардан фторид кислота металлар билан анча суёт таъсирлашади. Сульфид кислота аввал темир сиртидаги оксид билан реакцияга киришади:



сўнгра темирнинг ўзига таъсир этади:



Шунинг учун таркибида H_2S бўлган сув таъсирида буғ қозонлари ва найларда металл емирилиб ишдан чиқиши мумкин.

Металларга сульфат кислота таъсирида ҳосил бўладиган моддаларнинг таркиби айни металлнинг активлигига, кислотанинг концентрациясига ва температурага боғлиқ. Суюлтирилган сульфат кислота фақат водороддан активроқ металлар билан реакцияга киришиб, ўша металлнинг сульфат тузи ва водород ҳосил қилади; масалан,



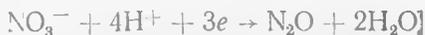
Концентранган сульфат кислота актив (ишқорий ва ишқорий-ер) металлар билан шиддатли равишда реакцияга киришиб, сульфатли туз, водород сульфид ва бошқа моддалар ҳосил қилади. Концентранган сульфат кислота совуқда Fe , Cr , Ni , Al каби металларни пассивлайди, яъни металл сиртида металлни концентранган 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. Қиздирилганида концентрланган H_2SO_4 барча металллар билан (ҳатто Au ва Pt билан) реакцияга киришади. Ўзгарувчан валентли металллар концентрланган H_2SO_4 да эритилса, бу металлнинг энг юқори оксидланиш даражага эга бўлган бирикмалари ҳосил бўлади, масалан:



Алюминий ва магний қайноқ H_2SO_4 билан реакцияга киришганида бу металлларнинг сульфатларидан ташқари H_2S ва SO_2 ҳосил бўлади.

HNO_3 металллар билан реакцияга киришганида ҳеч қачон водород ажралиб чиқмайди. Бунинг сабаби нимада? Текширишлар кўрсатишича металл заррачалари NO_3^- ва H^+ ионлари билан тўқнашганида, металл NO_3^- ионларига электронлар беради:



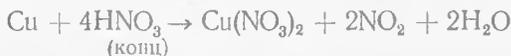
Металларга HNO_3 таъсир этганда ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг таркиби металлнинг активлигига, кислотанинг концентрациясига ва температурага боғлиқ. Нитрат кислота актив металллар таъсирида N_2O га айланади; масалан, концентрланган HNO_3 магний билан қуйидагича реакцияга киришади:



Суюлтирилган нитрат кислота магний, кальций ва бошқа актив металллар билан реакцияга киришганда ўша металлнинг нитратли тузи ва аммоний нитрат ҳосил бўлади, масалан:



Концентрланган HNO_3 ноактив металллар билан реакцияга киришганда нитратли туздан ташқари NO_2 ҳам ҳосил бўлади; масалан:



Суюлтирилган HNO_3 ноактив металллар билан реакцияга киришганда NO ҳосил бўлади, масалан:



Ўзгарувчан валентли металллар HNO_3 билан реакцияга киришганда ҳамма вақт металл максимая оксидланиш даражага эришади.

106-§. Металлларнинг асослар билан реакцияси. Металлларнинг активлик қаторида водороддан чапда турадиган металлларгина ишқор эритмаларидан водород ажратиб чиқара олади (бунинг зарурий шarti, металл сиртидаги оксид парда ишқорда эрувчан бўлиши лозим). Амалда ишқорлар билан реакцияга киришадиган металллар Al, Be, Zn, Sn, Pb лардир; масалан:



107-§. **Металлар билан тузлар эритмаларининг ўзаро таъсири.** Актив металл ўзидан кўра пассивроқ металлни унинг тузидан сиқиб чиқаради; масалан:



Бу реакция оксидланиш-қайтарилиш реакциясига киради. Металларнинг нормал электрод потенциаллари орасидаги айирма қанча катта бўлса, бу реакциялар шунча катта тезлик билан боради. Баъзан актив металл эритмадаги тузнинг гидролиз маҳсулотлари билан реакцияга киришиб, водород ажратиб чиқаради.

Масалан, агар сода эритмасига алюминий кукуни қўшилса, водород ажралиб чиқади, чунки соданинг гидролиз маҳсулоти NaOH билан Al орасида қуйидаги реакция боради:



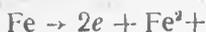
108-§. **Металларнинг коррозияси.** Кўп металлар теварак-атрофдаги ҳаво, сув, кислота, ишқор ва тузларнинг эритмалари таъсирида емирилади. Бу ҳодиса коррозия дейилади (латинча *corrode* — емирилиш сўзидан келиб чиққан). Коррозия ўзининг физик-химиявий характери жиҳатидан икки хил бўлади: химиявий ва электрохимиявий коррозия.

Металлда коррозиянинг қайси тури содир бўлиши металлни қуршаб турган ташқи муҳитга боғлиқ. Металлга қуруқ газлар (масалан, кислород, сульфид ангидрид, водород сульфид, галогенлар, карбонат ангидрид ва ҳоказолар), электролит бўлмаган суюқликлар таъсир этганда химиявий коррозия содир бўлади. Бу ҳодиса айниқса юқори температурали шароитларда кўп учрайди; шунинг учун у металлнинг газ коррозияси деб ҳам аталади. Газ коррозия, айниқса, металлургияга катта зарар келтиради. Темир ва пўлат буюмларни газ коррозиядан сақлаш учун уларнинг сирти алюминий билан қопланади.

Суюқ ёқилгилар таъсирида вужудга келадиган коррозия ҳам химиявий коррозия жумласига киради. Суюқ ёқилгининг асосий таркибий қисмлари металларни коррозиялантирмайди, лекин нефть ва сурков мойлари таркибидаги олтингугурт, водород сульфид ва таркибида олтингугурт бўлган органик моддаларнинг металларга таъсири натижасида коррозия вужудга келади. Сувсиз шароитда бу таъсир кучли намоён бўлади.

Соф химиявий коррозия нисбатан кам учрайди. Металлар асосан электрохимиявий коррозия туфайли емирилади. Электрохимиявий коррозия металлда кичик гальваник элементлар ҳосил бўлиши натижасида вужудга келади. Бундай гальваник элементлар ҳосил бўлишига сабаб: 1) кўп металлар таркибида қўшимча ҳолида бошқа металлар бўлиши ва 2) металл ҳамма вақт сув, ҳаво ва ёки электролитлар қўшовида туришидир. Масалан, нам ҳавода темир-га мис қўшимчаси тегиб турсин. Бунда гальваник элемент ҳосил

бўлади (темир — анод, мис — катод вазифасини ўтайди). Темир электронлар бериб оксидланади:



Бу электронлар катод сиртида ҳаво кислородини қайтаради:



Fe^{2+} ионлари OH^- ионлари билан бирикиб, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ни ҳосил қилади; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ҳаво кислороди ва нам таъсиридан $\text{Fe}(\text{OH})_3$ га айланади:

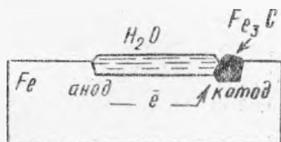


Натижада темир коррозияга учрайди. Агар водород ионлари мўл бўлса, темирдан чиққан электронлар ҳаводаги кислородни қайтармасдан, водород ионларини қайтаради:



Бу ҳолда ҳам темир оксидланаверади.

Энди пўлатнинг коррозияланишини кўриб чиқамиз. Нам ҳавода пўлатда ҳам гальваник элементлар юзага чиқади, чунки пўлатда ҳам вақт цементит Fe_3C қўшимчаси бўлади. Пўлат электролитлар эритмаси қуршовида бўлганида, унинг темири — катод ва цементит — анод ролини ўтайди (135- расм). Бундай гальваник элемент ишлаганида электронлар темирдан Fe_3C га томон ҳаракат қилади ва унинг сиртидаги кислород билан сувни OH^- ионларига айлантиради: H^+ ионларни эса H_2 га қадар қайтаради. Пўлат таркибидаги темир OH^- ионлар билан бирикиб, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ га, сўнгра кислород ва нам таъсиридан $\text{Fe}(\text{OH})_3$ га айланади. Натижада пўлат коррозияланади.



35- расм. Пўлатда коррозиянинг юзага чиқиши.

Темир қалайга тегиб турса, коррозия темир мисга тегиб тургандагига қараганда сустроқ содир бўлади, темир рухга тегиб турса ҳеч зангламайди, чунки темир рухга қараганда асл металлдир: электролитлар иштирокида рух билан темир ҳосил қилган гальваник элементда рух анод, темир катод вазифасини бажаради. Рух сиртидан Zn^{2+} ионлар ажралиб чиқади. Улар эритмадаги OH^- ионлар билан бирикиб $\text{Zn}(\text{OH})_2$ га айланади.

109-§. Металларни коррозиядан сақлаш. Металларни коррозиядан сақлаш учун бир қанча тадбирлар кўрилади: а) металл сиртини бошқа металл билан қоплаш. Бу мақсадда ишлатиладиган металлнинг нормал электрод потенциали металлларнинг активлик қаторида коррозиядан сақланиши керак бўлган металланикига қараганда манфий қийматга эга бўлиши лозим. Масалан, темирни рух билан қоплаш (анод қоплаш) ниҳоятда катта фойда келтиради, чунки темир буюм унинг сиртини қоплаган рухнинг ҳаммаси тугамагунча емирилмайди.

Темирни қалай билан қоплаганимизда катод қоплашга эга бўламиз, чунки қопловчи металл қопланувчи металлга қараганда аслоқ. Катод қопламанинг бирор жойи кўчса, ҳимоя қилинувчи металл, яъни темир жуда тез ишдан чиқади; б) металлни металл бўлмаган моддалар билан қоплаш. Металлларнинг сиртини лок, бўёқ, резина, тез қурийдиган минерал мойлар (салидол, техникавий вазелин) билан қоплаш, эмаллаш ва ҳоказолар металлни коррозиядан сақлайди; в) металлларга тулли қўшимчалар киритиш. Одатдаги пўлатга 0,2—0,5% мис қўшиш билан пўлатнинг коррозияга нисбатан мустаҳкамлигини атмосфера шароитида 1,5—2 марта ошириш мумкин. Зангламайдиган пўлат таркибида 12% га қадар хром бўлади. Бу хром пассив ҳолатда бўлиб, пўлатга мустаҳкамлик беради. Пўлатга никель ва молибден қўшилганида унинг коррозияга чидамлилиги янада ортади. Таркибида 18% хром ва 8% никель бўлган пўлат ҳеч зангламайди; г) металл сиртини химиявий бирикмалар билан қоплаш. Махсус химиявий операциялар 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 процесси 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 (MnO_2 , $NaNO_3$, $K_2Cr_2O_7$ каби) оксидловчи моддалар иштирокида концентрланган ишқор эритмаси билан суюқликнинг қайнаш температурасигача қиздирилади;

3) металл буюмни бирор электролит эритмаси ичида анод кутбга жойлаб электролиз ўтказилади; бу процесс анодирлиш дейилади.

Пўлат буюмларни оксидирлаш натижасида ҳосил бўладиган химоя парда асосан темирнинг магнитли оксиди Fe_3O_4 дан иборат бўлиб, 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.

110- §. Коррозиянинг активатор ва ингибиторлари. Коррозия процессининг тезлигига эритмаларда бор ионлар, яна H^+ ва OH^- ионлар концентрацияси, эритманинг рН и катта таъсир этади. Масалан, эритмада H^+ ионлар концентрацияси ортса, коррозия кучаяди; OH^- ионлар концентрациясининг ортиши темирнинг занглашини сусайтиради; лекин гидроксидлари амфотер хоссага эга бўлган металллар (Zn , Al , Pb) нинг коррозияси OH^- ионлар концентрацияси ортганда тезлашади.

Коррозияни тезлатувчи моддалар коррозияни активаторлар деб аталади. Буларга фторидлар, хлоридлар, сульфатлар, нитратлар, қисман бромид ва йодидлар киради. Денгиз сувида хлоридлар кўп бўлгани учун металллар бу сувда кўл сувидагига қараганда тўроқ занглайди.

Коррозияни муҳитга қўшилганида металлларнинг коррозиясини сустайтирадиган моддалар коррозияни ингибиторлар деб аталади (латинча *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 (Na_6PO_3) ва NaNO_2 ҳамда Na_2SiO_3 лар қўшилганида ҳам темир ва пўлатнинг коррозия тезлиги камаяди. Агар сувга Na_2SiO_3 билан Na_2SiF_6 қўшилса, алюминийнинг коррозия тезлиги жуда пасайиб кетади.

Айниқса, кислотали муҳитларда металлларни коррозиядан сақлаш учун ингибиторлар катта аҳамиятга эга. Бундай муҳитда металлларнинг ингибиторлар иштирокида коррозиядан сақланиш сабаби шундаки, ингибитор фақат металл сиртига ютилиб, занг сиртини қоплатмайди. Юнқа ингибитор қавати билан қопланган металл сиртига кислоталар таъсир эта олмайди. Шунинг учун коррозияни ингибиторлар кенг кўлемда қўлланилмоқда.

111-§. Металлларнинг қотишмалари. Суяқ ҳолатдаги икки металл бир-бирига қўшилса, ўзаро эриб суяқ гомоген фаза ҳосил қилади. Кўп металллар шулар жумласига киради. Баъзи металлларгина суяқ ҳолатда бир-бири билан аралашмайди. Масалан, суяқ темирга суяқ қўроғини қўшилса, улар ўзаро аралашмасдан, фақат иккита суяқ қават ҳосил қилади; пастки қаватда қўроғини ва устки қаватда темир бўлади. Баъзан икки суяқ металл маълум оғирлик нисбатлар чегарасидагина ўзаро аралашмайди, лекин бу чегарадан ташқарида аралашверади. Масалан, мис билан қўроғинида шундай ҳол юз беради.

Икки ёки бир неча металлдан иборат суяқ аралашма қотганида анча мураккаб тузилишга эга булган қаттиқ қотишма ҳосил бўлади. Барча қотишмаларни қуйидаги уч сифга бўлиш мумкин:

1) металллар ўзаро қаттиқ ҳолатда эрмайди, суяқ ҳолатда эрийди (буларни эвтетик қотишмаси бор системалар дейилади);

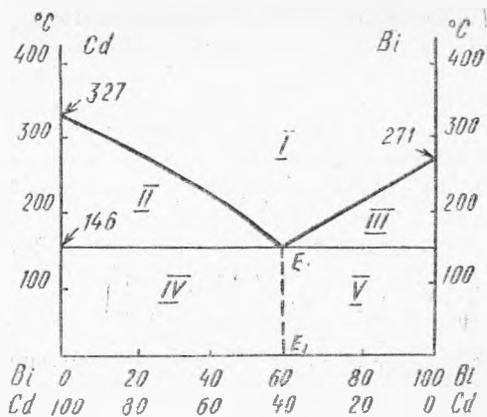
2) металллар ўзаро химиявий бирикмалар ҳосил қилади;

3) металллар бир-бирида суяқ ҳолатда ҳам, қаттиқ ҳолатда ҳам эрийди.

112-§. Қотишмаларнинг ҳолат диаграммалари. Металллар қотишмаларининг физикавий хоссаларини ҳар қандай шароитда текшириб, қотишмаларнинг табиати ҳақида хулосага келиш мумкин. Моддалар таркибини узлуксиз равишда ўзгартириб бориб, унинг физикавий хоссаларида (суяқланиш ва қотиш температурасида, электр ўтказувчанлиги ва ҳоказоларда) содир бўладиган ўзгаришларни

текшириши методи физик-химиявий анализ деб аталади. Физик-химиявий анализга 1913 йилда академик Н. С. Курнаков (1860 — 1941) асос солган. Системанинг таркибини абсциссалар ўқига ва текшириляётган физикавий хосса қийматларини ординаталар ўқига қўйиб, олинган нукталарни бир-бири билан туташтириб, системанинг у ёки бу хоссасига оид ҳолат диаграмма 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 методи 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 чини ёки графит тигелларда қиздирилиб, суюқ ҳолатга келтирилади ва аста-секин совитиб, суюқ қотишманинг қайси температурада қотиши аниқланади. Абсциссалар ўқига қотишма таркибини, ординаталар ўқига қотиш температураларини қўйиб, системанинг суюқланиш диаграммаси ҳосил қилинади. Учта типик қотишмаларнинг суюқланиш диаграммаларини кўриб ўтамиз:

а) икки металл суюқ ҳолатда ҳар қандай нисбатда бир-бирида эрийди, лекин қаттиқ ҳолатда бир-бирида эрмайди, бундай система учун сурьма ва қўроғиш қотишмалари мисол бўла олади. Бундай системанинг қотиш диаграммасида кескин минимум — эвтектик нукта намоён бўлади (36-расм). Мисол учун висмут — кадмий системасининг суюқланиш диаграммасини қараб чиқамиз. 16-жадвалда тоза висмут, тоза кадмий ва бу металллардан тайёрланган 9 та қотишманинг суюқланиш температуралари келтирилган:



36-расм. Кадмий—висмут системасининг суюқланиш диаграммаси

Қотишма таркиби (% ҳисобида)		Суюқланиш температураси °C (ҳисобида)	Қотишма характери
Cd	Ві		
100	0	321	тоза кадмий
90	10	300	
80	20	280	
70	30	260	
60	40	230	
50	50	190	эвтектик қотишма
40	60	146	
30	70	170	
20	80	190	
10	90	225	
0	100	271	тоза висмут

Бу жағдалдаги маълумотлар асосида Cd — Ві системасининг суюқланиш диаграммасини тузамиз (36-расм).

Бу диаграммадан кўришиб 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 шундан висмутнинг миқдори 100% га етганда, суюқланиш температураси 271°C га тенг бўлади. Бу диаграмма бир неча соҳага бўлинади: I соҳа — суюқ қотишмалар соҳаси; бу температураларда ҳар қандай таркибга эга бўлган қотишма ҳам фақат суюқ ҳолатда бўлади; II соҳа — кадмий кристаллари ва суюқ эвтектик қотишмадан иборат; III соҳа — висмут кристаллари ва суюқ эвтектик қотишмадан иборат; IV соҳа — қаттиқ эвтектик қотишма ва кадмий кристалларидан иборат; V соҳа — қаттиқ эвтектик қотишма ва висмут кристалларидан иборат; EE_1 чизиги фақат қаттиқ эвтектик қотишмага мувофиқ келади. *Эвтектик қотишма — икки металл орасида ҳосил бўлиши мумкин бўлган барча қотишмалар ичида энг паст температурада суюқланган қотишмадир.* Кадмий — висмут системасининг эвтектик қотишмаси 40% Cd ва 60% Ві дан иборат. Бу қотишма +146° да суюқланади. Қалай-қўроғошин системасининг эвтектик қотишмаси 63% Sn ва 37% Pb дан иборат бўлиб, 182° да суюқланади.

Агар Ві — Cd системасидаги қотишма таркибида кадмийнинг миқдори 40% дан кам бўлса, қотишма совитилганда аввал висмут кристаллари ажралиб чиқади. Аксинча, қотишма таркибида

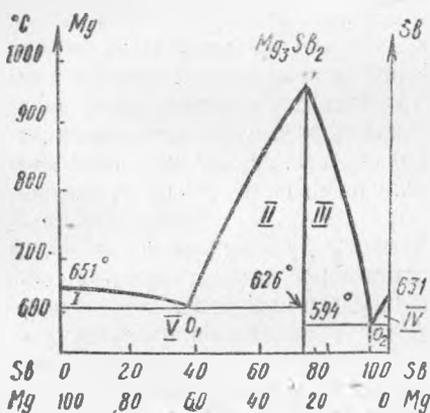
кадмийнинг миқдори 40% дан ортиқ бўлса, қотишма совитилганида аввал кадмий кристаллари ажралиб чиқади. Қотишмада 40% кадмий ва 60% висмут бўлса, бу қотишма совитилганида ҳам кадмий, ҳам висмут кристаллари ажралиб чиқади; улар ўзаро қаттиқ эвтектика ҳосил қилади. Эвтектик қотишма худди тоза металл каби қотади: қаттиқ фазанинг таркиби суюқ фазаникидан фарқ қилмайди. Лекин эвтектик қотишма химиявий бирикма эмас; эвтектик қотишма микроскоп остида қаралганда унинг ичида висмут ва кадмийнинг майда-майда кристаллари кўринади.

Эвтектик қотишмалар амалда осон суюқланувчан қотишма сифатида ишлатилади.

Икки металл ўзаро аралашганда барқарор, суюқланганда таркибий қисмларга ажралмайдиган химиявий бирикма ҳосил қилса, суюқланиш диаграммасида ўша бирикма таркибига тўғри келадиган максимумга эга бўламиз. Ҳосил бўлган химиявий бирикма ўзининг суюқланиш температурасига яқин температурада таркибий қисмларга ажралмаса, максимум кескин шаклни олади. Агар бирикма таркибий қисмларга ажрала бошласа, максимум силлиқланади (сыйқаланади).

Мисол учун магний билан сурьма қотишмаларини кўриб чиқамиз (37-расм). Магний ва сурьма ўзаро бирикма Mg_3Sb_2 формула билан ифодаланадиган химиявий бирикма ҳосил қилади. Суюқланиш диаграммасида бу бирикма максимумга тўғри келади; У 961°C да суюқланади, яъни магний билан сурьмадан ҳосил бўлган қотишмаларнинг ҳаммасига қараганда юқори температурада суюқланади (магний 651°C да, сурьма 631°C да суюқланади).

Агар магний ва сурьма диаграммаси тик чизиқ билан икки қисмга бўлинса, бу қисмларнинг ҳар қайсиси ўзаро химиявий бирикма ҳосил қилмайдиган металлларнинг қотишмалари диаграммасига ўхшашлигини кўриш мумкин. Диаграмманинг чап қисми Mg_3Sb_2



37- расм. Магний—сурьма системасининг диаграммаси

билан ортиқча миқдордаги магний қотишмаларини кўрсатади. Чизиқ устидаги соҳа суюқ қотишмаларга, V соҳа эса қаттиқ қотишмаларга, O_1 нуқтаси Mg_3Sb_2 билан Mg орасидаги эвтектикага тўғри келади. Бу эвтектика 626°C да суюқланади. I соҳа қаттиқ магний ва суюқ қотишмани кўрсатади. II соҳа икки фазали системага тўғри келади (қаттиқ фаза қаттиқ Mg_3Sb_2 бўлиб, суюқ фаза суюқ магний ва суюқ Mg_3Sb_2 дир). O_2 нуқтаси сурьма билан Mg_3Sb_2 ора-

сидаги эвтектикани кўрсатади (бу эвтектика 594°C да қотади.) III ва IV соҳалар икки фазали системаларга тўғри келади.

Агар икки металл ўзаро битта бирикма ҳосил қилса, биз бир максимум ва икки эвтектикага эга бўламиз. Агар икки металл ўзаро иккита бирикма ҳосил қилса, суёқланиш диаграммасида икки максимум ва уч эвтектика бўлади. Масалан, мис билан магний ўзаро иккита бирикма ҳосил қилади. Бу ерда учта эвтектика бўлади: магний билан мис бирикмалари Cu_2Mg ва CuMg_2 таркибига эга.

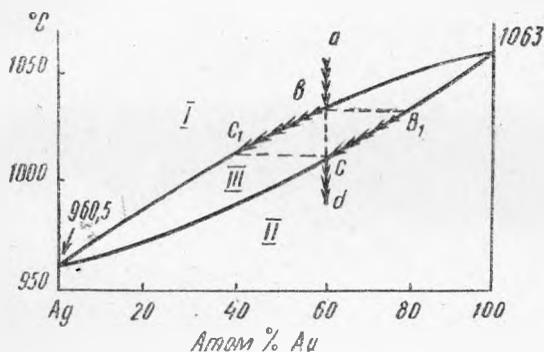
Энди икки металл ўзаро қаттиқ эритма ҳосил қиладиган ҳолатларни кўриб чақамиз. Икки металл ўзаро қаттиқ эритма ҳосил қилиши учун, бир модданинг оддий заррачалари (молекула, атом ёки ионлар) ўзининг кристалл панжарасида иккинчи модда заррачалари билан ўрин алмаштира олиши ёки иккинчи модда кристалл панжарасида тугуиларо бўшлиқга 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 гурӯҳга бўлинади; булардан бири жойлашиши (сингиш) билан ҳосил бўладиган қаттиқ эритмалар, иккинчиси — ўрин олиш билан ҳосил бўладиган қаттиқ эритмалардир.

Сингиш билан ҳосил бўладиган қаттиқ эритмалар вужудга келганда эрувчи металлнинг атомлари эритувчи металлнинг кристалл панжарасида панжара тугуиларо бўшлиқга жойланади. 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 зарур.

Ўрин олиш билан ҳосил бўладиган қаттиқ эритмалар вужудга келишида эрувчи металл атомлари билан эритувчи металл атомлари кристалл панжара тугуиларида бир-бирининг ўрнини алмаштирилади. Бунинг натижасида металлларнинг 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 м.н.л.м. чегарага қадар эрийди.

Қаттиқ эритмалар ҳосил бўладиган икки компонентли системаларининг суёқланиш диаграммаси юқорида кўриб ўтилган диаграммадан шу билан фарқ қиладиги, қаттиқ эритма ҳосил бўладиган концентрациялар интервалида, суёқ фазанинг қотиши ва қаттиқ фазанинг суёқланиши бошқа-бошқа температураларда содир бўлади. Шунинг учун диаграммада икки чизиқ кузатилади; булардан бири суёқланиш эгри чизиғи ва иккинчиси қотиш эгри чизиғидир. Суёқланиш эгри чизиқлари диаграммада пастроқ жойлашади, қотиш эгри чизиқлари суёқланиш эгри чизиғи устида ётади. Пастки

чизик солидус чизиги деб, устки чизик эса ликвидус чизиги деб аталади. Ликвидус чизиги суёқ аралашмадан кристаллар ажралиб чиқадиган температураларни кўрсатади. Салидус чизиги қаттиқ қотишмалар суёқлана бошлайдиган температураларни кўрсатади. Ликвидус ва солидус чизиклари тоза металлларнинг суёқланиш температураларида бир-бири билан бирлашади. Шунинг учун қаттиқ эритмалар ҳосил бўладиган системаларнинг ҳолат диаграммалари линза шаклига ўхшайди.



38- расм. Кумуш ва олтин системасининг суёқланиш диаграммаси

Қаттиқ эритмалар ҳосил бўладиган икки компонентли система сифатида кумуш ва олтиндан иборат системани кўриб чиқамиз (38- расм). Бу диаграмманинг I соҳаси суёқ қотишмага, II соҳаси қаттиқ эритмага ва III соҳаси қаттиқ эритма ва суёқ қотишманинг биргаликда мавжуд бўлишига тўғри келади.

Таркибида 60% олтин бўлган суёқ қотишма (a) совитилса, (e) нуқтага тўғри келадиган температурада аралаш кристаллар ҳосил бўла бошлайди, шу вақтда ҳаммадан аввал (e нуқтада) ҳосил бўлган аралаш кристаллар таркибида $\approx 75\%$ олтин бўлади. Қотиш процессида тўйинган эритма таркибида *bc* чизиги билан қаттиқ фаза таркиби B_1c чизиги билан ўзгаради. Суёқ фазанинг охириги томчиси c_1 таркибига эга бўлиб, қаттиқ фаза *c* таркибли бўлади. Совитиш яна давом эттирилса, қаттиқ эритма вертикал чизик *cd* бўйлаб совийди.

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. Металлар орасида ҳосил бўладиган қаттиқ эритмалар катта назарий ва амалий аҳамиятга эга. Ниҳоят шуни ҳам айтиб ўтамизки, металллар ўзаро қотишмалар ҳосил қилганида металллик боғланиш билан бир қаторда маълум даражада ковалент боғланиш ҳам юзага чиқади.

ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ VII ГРУППАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

113- §. Умумий характеристика. VII группа асосий ва қўшимча гуруҳачалардан ташкил топган, асосий группачага водород H, галогенлар — фтор F, хлор Cl, бром Br, йод J ва астат At киради.

VII группа элементлари атомларининг сиртқи қавати ва сиртқи қаватидан олдинги қавати тузилишига кўра қуйидаги уч группачага бўлинади:

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

Галоген сузи юнонча «галос» («туз») ва «генодос» (туғдирувчи) сузларидан келиб чиққан.

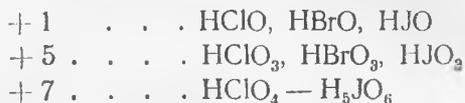
Галогенларнинг дастлабки тўрттаси табиатда анчагина тарқалган. Охириги галоген — астат эса табиий радиоактив емирилишларнинг бориқ маҳсулотлари таркибида учрайди; у, сунъий равишда, ядро ўзгаришлари ёрдами билан ҳосил қилинади. Галогенларнинг даврий системада инерт газлар яқинига жойланиши уларнинг химиявий хоссаларида ажойиб акс этади. Галогенлар атомларининг сиртқи қаватида еттитадан электрон (s^2p^5 — электронлар) бўлади. Шу сабабли галоген атоми ўзига яна битта электрон бириктириб олиб, ўзининг сиртқи қаватини саккиз электронли (яъни s^2p^6 ли) октет конфигурацияга ўтказишга интилади. Галогенларнинг ҳаммаси ҳам эркин ҳолатда кучли оксидловчилар бўлиб, айниқса фтор бизга маълум бўлган барча оксидловчилар орасида энг кучлиги ҳисобланади. Галогенлар гуруҳчасининг биринчи аъзоси фтор бошқа галогенлардан бирмунча фарқ қилади.

У фақат — I га тенг бўлган оксидланиш даражасига эга. Унинг кислородли бирикмаси — F_2O да ҳам фтор — I валентлидир; шунинг учун F_2O нинг номи кислород фторид деб юритилади. Фторнинг водородли бирикмаси водород фторид H_2F_2 сувда яхши эрийдиган сууюқлик. Водород фторид сувдаги эритмада икки босқичда ионларга ажралади. Унинг биринчи босқичи худди ўртача кучдаги кислоталарнинг ионларга ажрალიшидек бўлиб, иккинчи босқичи эса кучсиз кислоталарнинг диссоциланиши кабидир. Шу сабабли фторид кислотани ўртача кучдаги кислоталар қаторига киритиш мумкин.

Хлор, бром ва йод ўзларининг кўпчилик бирикмаларида — I валентли бўлади. Бу элементлар яна бошқа валентликларни ҳам намояи қила олади. HCl, HBr ва HI нинг сувдаги эритмалари кучли кислоталар бўлиб, HCl дан HI га ўтган сайин кислотанинг кучи ортиб боради, чунки $Cl^{-1} - Br^{-1} - I^{-1}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин ионнинг заряди ўзгармаган ҳолда радиуси катталаша боради. Шу сабабли HCl, HBr, HI нинг қайтарувчилик хоссалари ҳам HCl дан HI га томон кучайиб боради.

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

Уларнинг муҳим гидроксидлари қуйидагилардан иборат:



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

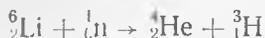
VII группанинг қўшимча группачаси элементлари — марганец Mn , технеций Tc , рений Re атомларининг сиртқи қаватида иккитадан s электронлар, сиртқи қаватидан олдинги қаватида эса 13 тадан электрон бор (бу электронларнинг иккитаси s -электрон, олтинтаси — p -электрон ва бештаси d -электронлардир). Улар + 2 дан + 7 га қадар бир неча оксидланиш даражаларни намоён қилади: Марганецнинг оксидланиш даражалари: + 2, + 3, + 4, + 5, + 6, + 7. Уларга мувофиқ келадиган гидроксидларнинг формулалари: $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$, H_2MnO_4 , HMnO_4 . 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 MnO_2 билан сувга осон ажралади. H_2MnO_4 ва HMnO_3 — кислоталардир. HMnO_4 ҳам Mn_2O_7 билан H_2O га ажралади; H_2MnO_4 боқарор модда, лекин бу иккала кислотанинг тузлари барқарор моддалардир. Mn^{2+} дан Mn^{7+} га ўтган сайин марганец бирикмаларининг оксидлаш хоссалари кучайиб, қайтарниш хоссалари пасаяди. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ осон оксидланади; бошқача айтганда, унинг ўзи қайтарувчидир. HMnO_4 нинг тузлари, масалан, KMnO_4 ҳар қандай муҳитда ҳам кучли оксидловчи ҳисобланади.

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

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

114- §. Водород. Тартиб номери 1, электрон конфигурацияси $1s_1$; атом оғирлиги 1,008; учта изотопи бор; протий (H_1), дейтерий (D ёки H^2) ва тритий (T ёки H^3); протий ва дейтерий (атом оғирлиги 1 ва 2) стабил изотоплар бўлиб, тритий — ярим емирилиш даври 18 йилга тенг радиоактив изотопдир (атом оғирлиги 3 га тенг). Уларнинг таркиби қуйидагича: H^1 да бир протон ва бир электрон, H^2 да бир протон, бир нейтрон ва бир электрон, H^3 да

бир протон, икки нейтрон ва бир электрон бор. Табиий водород бирикмаларида протий миқдори дейтерий миқдоридан 6800 марта кўп. Атмосферада тритийнинг оғирлик миқдори $2,4 \cdot 10^{-17}\%$ га тенг. У атмосферада космик нурлар нейтронлари таъсирида азотдан ҳосил бўла керак. Суғий усулда олиниши



реакцияга асосланган.

Водородни дастлаб Парацельс сульфат кислотага темир таъсир эттириб олган. Унинг элемент эканлиги 1783 йилда исбот қилинган.

Водород Ер пўстлоғида оғирлик жиҳатидан 1% ни ташкил қилади, унинг атом кларки 17% га тенг. Водород сув, нефть, тошқумир ва бошқа моддаларнинг таркибий қисмидир. Водород космосда энг кўп тарқалган элемент; у Қуёш ва юлдузлар массасининг ярмисини ташкил қилади; турли планеталар, кометалар, газ туманликлар ва юлдузлараро газларда водород бўлади.

Олиниши Лабораторияда водород олиш учун рух металига хлорид кислота таъсир эттирилади. Саноатда водород табиий газлардан, сув газидан, сувни электролиз қилиш ва бошқа йўллар билан олинади. Масалан, табиий газ таркибидаги метан 800°C да катализатор (никель) иштирокида сув буғи билан реакцияга киришса, водород ҳосил бўлади:



Сув буғини чуғланган коксга таъсир эттириш (конверсион) усули. 1000°C да кокс билан сув буғи орасида қуйидаги мувозанат қарор топади:



Ҳосил бўлган аралашма ($\text{CO} + \text{H}_2$) сув газини дейилади. Сув газидан H_2 ни ажратиб олиш учун ($\text{CO} + \text{H}_2$) аралашма катализатор (Fe_2O_3) орқали ўтказилади; бу вақтда



реакция содир бўлади. Натижада $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{CO}$ таркибли аралашма олинади. Бу аралашма босим остида сувда эритилади; бунда CO_2 эритмага ўтади. Баъзан аралашма суяқ ҳаво билан қаттиқ совиштилади; унда CO_2 қаттиқ ҳолатга ўтади. Газлар аралашмасининг қолган қисмидаги нисбатан озгина CO дан водородни тозалаш учун бу аралашма натрий ишқорининг иссиқ эритмасига (ёки Cu_2Cl_2 нинг аммиакли эритмасига) юборилади. Натижада CO ютилади,

чунки NaOH билан CO бирикиб $\text{Na} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H}$ таркибли натрий формат ҳосил қилади.

Метан сув буғи билан реакцияга киритилганда ҳосил бўладиган $\text{CO} + \text{H}_2$ аралашмадаги водород ҳам юқорида баён этилган усулда тозаланиши мумкин.

Чўлланган темирга сув буғи таъсир эттириш усули:



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

Ишқорга алюминий ёки силиций таъсир эттириш усули:



Бу усул дала шаронтида қўлланилади.

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

Водород молекулалари жуда мустаҳкам, кам қутбланувчан, энгил ва ҳаракатчан кичик молекулалардир. Шу сабабли водород ниҳоятда паст температурада ($-259,1^\circ\text{C}$ да) 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 кристалл панжарага эга. Водород молекулалари фақат 2000°C дан юқорида атомларга парчалана бошлайди:



Атомар (атом ҳолатдаги) водород одатдаги водородни тинч электр разряд орқали ўтказиш натижасида ҳосил бўлади. Атомар водород молекуляр водородга қараганда бир неча марта активдир. У фақат 0,5 секунд умр кўради. Атомар водород ёлғиз электронли система бўлиб, у ўз электронини бошқа модда атомининг электрони билан жуфтлаштиришга жуда мойилдир. Шунинг учун атомар водород турли металлмаслар ҳамда металллар билан ковалент боғланишли бирикмалар ҳосил қилади. Атомар водород бевосита фосфор билан, олтингугурт, мишьяк ва ҳатто симоб билан бирикади. Мис, висмут ва кўргошин оксидлари ва кумуш оксид атомар водород таъсиридан одатдаги температурада қайтарилади. Атомар водород кислород билан паст температурадаёқ водород пероксид ҳосил қилади.

Атомар водород бир атомининг иккинчи атоми билан бирикшиш реакцияси, яъни рекомбинация процессида $\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 431 \text{ кДж}$

содир бўладики, бундан ажралиб чиқадиган энергияни бирор модда ёки идиш девори ютиб, қаттиқ қизийди. Бу ҳодисага асосланиб Лэнгмюр атомар водород горелкасини кашф этди.

Водород атоми ўзининг ягона электронини жуда маҳкам ушлаб туради. Шунга кўра водороднинг ионланиш энергияси 315 ккал/г атом га ёки $13,6 \text{ эв}$ га тенгдир.

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

Молекуляр водород H_2 ҳам VIII группа металларида яхши эрийди. Водороднинг *d*-элементларга сингишидан қотишмалар ҳосил бўлади. Масалан, 1 ҳажм палладий одатдаги температурада 700 ҳажмгача водородни эрита олади. Бу вақтда палладийнинг ҳажми 3,5% катталашади.

Ҳисоблашлар кўрсатишича палладий ичида водороднинг босими бир неча минг *атм* га етади. Бундай катта босимда водород металл ҳолатида бўлиши керак. Бинобарин, $\text{Pd} - \text{H}_2$ системасида Pd_2H таркибли металл бирикма ҳосил бўлади. Молекуляр водород пара ва ортоводород деб аталадиган икки модификацияда бўла олади. Агар H_2 молекуладаги иккала протон ўз ўқи атрофида бир хил йўналишда айланса, улар параллел спинларга эга бўлади. Бу ортоводород ҳолатига мувофиқ келади. Протонлар ўзларининг ўқлари атрофида қарама-қарши йўналишларда айланса, антипараллел спинли система вужудга келади. Бу система параводород деб юритилади. Ортоводород ва параводородлар бир хил химиявий хоссалар намоён қилади, лекин улар баъзи физикавий хоссаларни билан бир-биридан фарқ қилади.

Водород химия саноатида кенг қўлланилади. Масалан, водород аммиак синтез қилишда, суяқ ўсимлик ёғларидан қаттиқ ёғ ҳосил қилиш ва бошқа мақсадлар учун ишлатилади. Атом техникасида протий, дейтерий ва тритий янги хил ядролар синтез қилиш учун ишлатилади; масалан, протонлардан $10-20 \text{ млн градус}$ температураларда гелий ядролари синтез қилишда кўп миқдорда энергия ажралиб чиқади:



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

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 натижа-

сида химиявий боғланиш тўғрисидаги назарий тасаввурлар анча бойида.

Барча гидридларни Б. В. Некрасов беш группага бўлади:

1) тузсимон гидридлар, 2) оралиқ гидридлар, 3) металлсимон гидридлар, 4) полимер гидридлар ва 5) учувчан гидридлар. Бу классификация гидридларнинг ташқи кўриниши ва физикавий хоссаларига асосланган.

Д. И. Менделеев даврий системаси асосий группчасининг элементлари ҳосил қилган гидридларни қуйидагича уч синфга бўлиб ўрганилади: 1) тузсимон гидридлар, 2) учувчан гидридлар ва 3) полимер гидридлар. Буларнинг ҳар бирига қисқача тўхталиб ўтамиз.

Тузсимон гидридлар ишқорий ва ишқорий-ер металлларнинг гидридларидир. Уларнинг умумий формуласи Me^+H^- ва $Me^{2+}H^-_2$. Бу гидридларда металл билан водород орасида ион боғланиш мавжуд. (Лекин LiH даги боғланиш кўпроқ қутблидир.) Гидридлар ўтга у қадар чидамли эмас. Ишқорий металлларнинг гидридлари (LiH дан мустасно) қиздирилса, $200-450^\circ$ дасқ водород ва металлга ажралади; ишқорий ер металлларнинг гидридлари эса $600-700^\circ C$ да парчаланadi. LiH га келсак, у 680° да парчаланмай суюқланади. Тузсимон гидридлар сув таъсирига чидамсиздир. Масалан,



Учувчан гидридлар. Бу гидридларнинг сони тузсимон гидридлар сонига қараганда анча кўп. Даврий системадаги IV, V, VI ва VII группалар асосий группачаларининг элементлари, бор ва галлий — учувчан гидридлар ҳосил қилади. Бу гидридларда элемент билан водород орасида ковалент боғланиш вужудга келади. Ковалент гидридларда элементларнинг валентлиги $+4$ дан $+1$ гача бўлади. Углерод ва кремний жуда кўп бинар гидридлар беради. Тузсимон гидридлар ҳосил бўлганда ҳамма вақт иссиқлик чиқади, лекин баъзи элементларнинг учувчан гидридлари синтез қилинганда эса иссиқлик ютилади. Бу гидридлар ҳосил бўлиш иссиқликларининг қийматлари группача ичида юқоридан пастга тушган сари камайди. Ҳосил бўлиш иссиқликлари кичик (ёки манфий) қийматга эга бўлган бирикмалар термик жиҳатдан беқарор бўлади. Шу сабабли учувчан 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 оғирлиги ортган сайин юқорилаб боради. Лекин HF , H_2O , NH_3 лар бу қоидага бўйсунмайди. Чунки бу бирикмаларнинг молекулалари катта диполь моментга эга бўлган қутбли молекулалардир. Улар ўзаро водород боғланиш орқали йирикроқ заррачалар ҳосил қилади; масалан ... $H-F \dots H-F \dots$

VI ва VII группаларнинг гидридлари сувдаги эритмаларда кислота хоссаларни намоён қилади.

V группа гидридларидан фақат NH_3 ва PH_3 асосли хоссаларга эга; шунда ҳам PH_3 — фосфин ниҳоятда кучсиз асосдир. У фақат кучли кислоталардангина протонларни тортиб олади; масалан:



V группанинг қолган гидридлари, шунингдек IV группанинг гидридлари ўзларига протонлар қўшиб ололмайди. В ва Ga элементларнинг энг содда гидридлари B_2H_6 ва Ga_2H_6 таркибига эга.

Полимер гидридлар. Be, Mg, Al, In, Tl каби элементлар полимер гидридлар ҳосил қилади. Уларнинг формулаларини $(\text{BeH}_2)_n$, $(\text{InH}_3)_n$ каби шаклда ёзиш мумкин. Бериллий ва магний гидридларининг тузилиш формулаларини



тарзда ёзиш керак (бу формулада $\text{Me} = \text{Be}$ ёки Mg), алюминий, индий ва таллий гидридлари ҳам шу каби формулаларга эга. Бу бирикмаларда боғланишлар сони боғловчи электрон жуфтлар сонидан ортиқ бўлганлиги учун уларни электрон — танқис бирикмалар деб юритилади.

115- §. Фтор ва унинг бирикмалари. F; Z = 9; атом оғирлиги 18,9984; изотопининг масса сони 19; электрон конфигурацияси: $1s^2 2s^2 2p^5$ ёки $K2s^2 2p^5$.

Фтор барча элементлар ичида энг катта электроманфийлик намоён қилади; унинг нисбий қиймати $\text{НЭМ} = 3,95$ га тенг.

Фторнинг ўз бирикмаларидаги электровалентлиги — 1 га тенг. Фтор атомининг максимал ковалентлиги 4 га тенг (яъни sp^3 гибридланиш рўй беради); бу ковалентлик фақат кристалл ҳолатдаги фторидлардагина намоён бўлади.

Табиатда учраши. Фторнинг аҳамиятга сазовор минераллари кальций флюорит CaF_2 (плавик шпат) ва криолит Na_3AlF_6 дир. Таркибида фтор бўлган минераллардан апатитлар $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$, $(\text{Cl}, \text{F})_2$ ни ҳам кўрсатиб ўтиш мумкин. Фтор Ер қобиғида оғирлик жиҳатидан $2,7 \cdot 10^{-2}\%$ тарқалган; фторнинг Ер қобиғидаги атом проценти эса 0,02. Табиатда фторнинг биргина изотопи F — 19 учрайди. Унинг масса сонлари 16 дан 21 гача бўлган изотоплари сунвий йўллар билан олинган.

Фторнинг олиниши. Фтор ниҳоятда кучли электроманфий элемент бўлиб, водород билан ва деярли барча моддалар билан бирикишга мойиллиги катта бўлганлиги учун уни эркин ҳолатда ажратиш олиш узоқ вақт амалга ошмади. Фтор олиш учун хлор олишда қўлланилган химиявий усул (яъни водород фторидга MnO_2 таъсир эттириш) — самарасиз бўлиб чиқди, чунки, HF ни MnO_2 оксидлай олмайди.

Ҳозирги вақтда фтор олиш учун 217°C да суюқланадиган $\text{KF} \cdot \text{HF}$ дан ёки 72°C да суюқланадиган $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ таркибли туздан фойдаланилади. Бу усул лаборатория ва техника учун катта аҳамиятга

эга. Эндилликда бу мақсад учун платина идиш ўрнида никель ва мис металлларининг қотишмаларидан ясалган идишлар қўлланилади. Анод сифатида графит ишлатилади.

Фторнинг физикавий хоссалари. Фтор оч-сарик-яшил тусли, ўткир ҳидли газ, нафас йўли шилиқ пардаларини ачитади ва нафасни бўғади. Фтор — 188°C да оч — сарик тусли суюқликка айланади, — 220° да қаттиқ ҳолатга ўтади. Унинг ҳавога нисбатан зичлиги 1,32. Демак, эркин фтор F_2 молекулалардан иборат.

Фторни сувда эритиб бўлмайди, чунки у сув билан шиддатли реакцияга киришиб кетади. Фтор бензол, хлороформ каби эритувчиларда эрийди.

Фторнинг химиявий хоссалари. Унинг электронга мойиллиги $82,8 \text{ ккал/г} — \text{атом}$; ионланиш энергияси $390,7 \text{ ккал/г} — \text{атом}$; электроманфийлиги $390,7 + 82,8 = 473,5 \text{ ккал/г} — \text{атом}$. Элементарнинг нисбий электроманфийлик жадвалида фтор биринчи ўринга жойлашган. Фтор атомининг радиуси кичик бўлганлиги сабабли унинг ядроси электронларини жуда кучли тортиб туради. Шунинг учун фтор атомининг ташқи қаватидан биронта электронни чиқариб юбориш ниҳоятда қийин. Фтор энг кучли металлоид. Фтор энг кучли оксидловчи; у жуда кўп моддаларни оксидлай олади; фтор сувга таъсир қилганида атомар кислород ҳосил бўлади.

Кислород ва азот билан фтор бевосита бирикмайди; қолган барча элементлар билан мувофиқ реакцион шароитда бевосита бириқади. Фтор водород билан ҳатто қоронғида ҳам шиддатли реакцияга киришади: ҳатто — 250°C да бу реакция портлаш билан ўтади. Фтор олтин, платина сингари асл металлларга улар чўғ ҳолатигача қиздирилганда, бошқа кўпчилик металлларга одатдаги температурада таъсир этади. Қўрғошин, никель ва миснинг сирти фтор атмосферасида 100° даёқ шу металллар фторидлари қавати билан қопланади ва бу қават металлнинг қолган қисмини фтор таъсиридан сақлайди. Шунинг учун бу металллар фтор олишда керак бўладиган аппаратура яшаш учун ишлатилади. Фтор билан бирикма ҳосил қилган элементлар кўпинча мумкин бўлган максимал валентликни намоён қилади; масалан, SF_6 , JF_7 , OsF_8 ва ҳоказо.

Фтор молекуласининг фтор атомларига ажралиш иссиқлиги — $37,5 \text{ ккал/моль}$ га тенг.

Фторнинг ишлатилиши. Олинадиган эркин фторнинг асосий миқдори техника учун зарур бўлган фтор — органик бирикмалар тайёрлаш учун ишлатилади. Замонавий совитгичларда совуқ ҳосил қилиш учун (аммиак NH_3 ўрнида) фреон CF_2Cl_2 ишлатилимоқда. Винил фторид $\text{CH}_2 = \text{CHF}$ ва тетрафтор этилен $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ (тефлон) сунъий полимерлар олишда мономер сифатида ҳам қўлланилади.

116- §. Водород фторид. Агар плавик шпат CaF_2 га концентранган сульфат кислота H_2SO_4 таъсир эттирилса, газсимон водород фторид ҳосил бўлади:



Водород фторид асосан ана шу реакция бўйича олинади. Водород 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 $\text{MeF} \cdot \text{HF}$ типдаги нордон фторидларни қиздиришдан фойдаланилади; масалан:



Водород фториднинг физикавий хоссалари. Тоза водород фторид $19,5^\circ\text{C}$ дан паст температурада рангсиз, ҳавода кучли равишда тутайдиган суюқлик: $19,5^\circ\text{C}$ дан юқорида эса рангсиз ниҳоятда ўткир ҳидли ва заҳарли газ. Унинг музлаш температураси — $83,1^\circ\text{C}$. Водород фторид қутбли молекулалардан иборат бўлганлиги туфайли суюқ ҳолатда ҳам, қаттиқ ҳолатда ҳам кучли ассоциланган бўлади; HF молекулалари водород боғланиш орқали ўзаро бирикиб $(\text{HF})_x$ ни ҳосил қилади; $x = 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8$ бўлиши мумкин.

Водород фторид ассоциланган бўлганлиги сабабли унинг суюқлиниш ва қайнаш температуралари бошқа галоген водородларникига қараганда юқоридир.

Водород фторид бугларида ҳам деярли ассоциланиш мавжуд эканлиги аниқланган; лекин 90° дан юқори температурада водород фторид фақат якка-якка молекулалар (HF) дан иборат бўлади.

Водород фторид сувда яхши эрийди, бунда тахминан 40 процентли *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 эрийди. Сувдан бошқа эритувчиларда водород фторид ёмон эрийди.

Водород фторид заҳарли модда; агар қўлга томса, узоқ вақт тузалмайдиган яра ҳосил қилади.

Водород фториднинг химиявий хоссалари. 1. Водород фториднинг сувдаги эритмаси ўртача кучдаги кислота хоссасига эга.

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



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

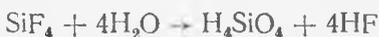
$$K_2 = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}] \cdot [\text{F}^-]} = 5$$

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

3. Плавик кислота шишани емиради; бу вақтда шиша таркибидаги SiO_2 плавик кислотада эриб, газсимон кремний (IV)-фторид SiF_4 ҳосил бўлади:



SiF_4 сув томчиси билан қамралса, гидролизланиб ортосиликат кислота ҳосил қилади.



4. Водород фторид SiF_4 билан реакцияга киришиб, водород гексасиликат кислотани ҳосил қилади: $2\text{HF} + \text{SiF}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$.

Плавик кислотанинг тузлари NaF , KF ва CaF_2 сувда ёмон эрийди; лекин унинг кумуш тузи AgF сувда яхши эрийди. Темир, алюминий, хром, титан ва бошқа металлларнинг фторидлари ишқорий металлларнинг фторидлари билан комплекс фторидлар ҳосил қилади: масалан, KTiF_5 , KCrF_4 ва ҳоказо.

117- §. Фторнинг кислородли бирикмалари. Фторнинг кислородли бирикмалари учта:

OF_2 — кислород фторид; O_2F_2 — кислород дифторид; O_3F_2 — озон дифторид.

Фторнинг кислородли кислоталари ва уларнинг тузлари шу вақтга қадар олинган эмас.

Кислород фторид OF_2 . Дебова Даминс 1927 йилда суюқлан-тирилган калий гидрофторидни электролиз қилиб фтор олаётганларида кўшимча модда сифатида озгина миқдорда кислород фторид OF_2 ҳосил бўлганини пайқадилар; кейинчалик бу модда суюлтирилган NaOH эритмасига фтор таъсир эттириш орқали унумли равишда олинадиган бўлди:



Кислород фторид рангсиз, нафас органларига кучли равишда таъсир этадиган газ. Унинг қайнаш температураси — 145°C ; қотиш температураси — $223,8^\circ\text{C}$; суюқ ҳолда сарғиш тусга эга. Сувда эриганида қуйидаги реакция боради:



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

Кислород фторид F_2O молекуласининг тузилиши сув молекуласи тузилишига ўхшайди; F_2O да кислороднинг валентликларидан бурчак 102° га тенг. Унинг диполь моменти $0,297$ дебай.

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



O_2F_2 фақат паст температураларда барқарор модда; у қизғиш рангли қаттиқ жисм; унинг қайнаш температураси — $57^\circ C$; музлаш температураси — $163,5^\circ C$. Қайнаш температурасидан салгина юқори-юқда кислород ва фторга ажралиб кетади.

Озон дифторид O_3F_2 паст температурада олинадиган кўк — қизил суяқлик; унинг — $183^\circ C$ даги зичлиги $1,74 \text{ г/см}^3$. У ҳам эндотермик модда бўлиб, унинг ҳосил бўлиш иссиқлиги — $6,24 \text{ ккал/моль}$ га тенг. Озон дифторид — $5^\circ C$ да парчланади.

118-§. Хлор. $Cl, Z = 17$, атом оғирлиги $35,453$; изотопларнинг масса сонлари 35 ва 37 . Электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ёки $KL3s^2 3p^5$.

Хлор VII группанинг иккинчи типик элементи бўлиб, унинг икки электронманфийлиги 3 га тенг; кучли оксидловчи.

Хлорни 1774 йили Шееле хлорид кислотасига MnO_2 таъсир эттириш йўли билан кашф этган. Фақат 1810 йилда Дэвининг хизматлари туфайли, хлор химиявий элемент сифатида танилган (юнонча «хлорос» — яшил — сариқ).

Хлор табиатда кенг тарқалган; Ер қобиғида оғирлик жиҳатидан $4,8 \cdot 10^{-2} \%$ тарқалган, унинг Ер қобиғидаги атом проценти $0,02$ га тенг. Хлор табиатда бирикмалар ҳолида бўлади. Натрий, магний ва калийнинг хлоридлари денгиз ва кўлларнинг сувларида эриган ҳолатда ва конларда қаттиқ ҳолатда учрайди. Масалан,

$NaCl$ — галит ёки тош туз; $KCl \cdot NaCl$ — сільвинит; $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — карналлит; KCl — сільвин; $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ — каинит номлари билан юритилади.

Тош туз ($NaCl$) хлор саноати учун зарурий хом ашёдир. Унинг уюмлари Германияда (машҳур Стассфурт конлари), Уралда, Сибирда, Кавказда, Елецкда, АҚШ да, Ўрта Осиёда учрайди. Океанлар сувида ош тузининг миқдори $2,5 \%$ га боради; Эльтон ва Боскунчак кўлларида ош тузининг миқдори ҳатто 26% гача етади; бундай эритма ош тузига тўйиниб қолади. Шунинг учун бу кўллардан «чўкинди» туз олинади. Бундан ташқари апатитлар $Ca_5(PO_4)_3Cl_2$ таркибида ҳам хлор бўлади.

Инсон организмда қарийб $0,25 \%$ гача хлор бўлади.

Ниҳоят, ошқозон суяқлигида $0,3$ — $0,4 \%$ (тахминан $0,1$ моль) $NaCl$ нинг бўлиши жуда катта физиологик аҳамиятга эга. Инсон ва ҳайвонлар организмда $NaCl$ нинг борлиги организм ҳужайраларида «сув балансини» бошқариб туради.

Табиий бирнкмаларда хлор иккй изотоп ҳолида учрайди:

$^{35}_{17}\text{Cl}$ (75,53%) ва $^{37}_{17}\text{Cl}$ (24,47%).

Хлорнинг табиий изотопларидан ташқари 5 та сунъий радиактив изотоплари ^{33}Cl , ^{34}Cl , ^{36}Cl , ^{38}Cl ва ^{39}Cl лар олинган.

Хлорнинг олиниши. Лабораторияда хлор асосан хлорид кислотага оксидловчилар таъсир эттириш йўли билан олинади. Оксидловчи сифатида кўпинча MnO_2 (марганец (IV)-оксид) ишлатилади. Реакция вақтида аввал марганец (IV)-хлорид ҳосил бўлади; бу модда беқарор бўлганлиги туфайли Cl_2 билан MnCl_2 га ажралади.

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



Дикон процесси 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.

Техникада хлор фақат ош тузининг сувдаги эритмасини электролиз қилиш йўли билан олинади; анодда хлор ($2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$), катодда водород ($2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$) ажралади ва эритмада NaOH ҳосил бўлади. Шундай қилиб бу реакциядан асосий мақсад ўювчи натрийни олиш бўлса-да, қўшимча маҳсулот сифатида жуда кўн миқдорда хлор олинади.

Хлорнинг физикавий ва химиявий хоссалари. Хлор сариқ — яшил тусли газ; унинг қайнаш температураси — 34°C ; қотиш температураси — $102,4^\circ\text{C}$. Хлор молекуласи 727°C да 0,63%, 1727°C да эса 52% парчаланади. Хлорнинг критик температураси анча юқори бўлиб $+143,5^\circ\text{C}$ га тенг. Суюқ хлорнинг буғ босими 0°C да 4 атм, 20°C да — 6 атм га етади. Уй температурасида бир ҳажм сувда (ва 1 атм босимда) 2,3 ҳажм хлор эрийди. Хлорнинг сувдаги эритмаси «хлорли сув» дан $+8^\circ\text{C}$ дан паст температура-ларда $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ таркибли хлор гидрат ажратиб олиниши мумкин.

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

Хлор атомининг сиртқи электрон қавати фторникидан бошқача тузилишга эга. Унинг сиртқи қаватида d -поғонача мавжуд ва бу поғонача электронлар билан банд эмас: $3s^2 3p^6 3d^0 4s^0 4p^0 4d^0$

Шунга кўра хлорнинг ковалентлиги +1; +3; +5 ва +7 ва электровалентлиги — 1 бўла олади.

Хлор молекуласи икки атомдан иборат. Хлор атомида 3 p ва беш $3d$ -поғоначалар мавжуд бўлганидан Cl_2 молекуласида яна

искита қўшимча боғ вужудга келади. Шунга кўра, Cl_2 молекуласининг диссоцилланиш энергияси F_2 молекуласининг диссоцилланиш энергиясидан катта бўлиб, 57,8 ккал га тенг.

Хлор сув ва ишқорлар билан реакцияга киришади.

Хлорнинг ишлатилиши. Хлор химия ва металлургия саноатида кучли оксидловчи сифатида, ичиладиган водопровод сувини микроблардан зарарсизлантиришда ишлатилади.

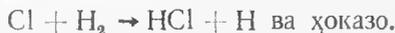
Оқлагич оҳак (CaOCl_2), гипохлоритлар (масалан, KOCl) матон оқартириш учун қўлланилади. Шунингдек, хлорли органик моддалар (хлороформ CHCl_3 , тўрт хлорли углерод CCl_4 , хлор сирка кислота CCl_3-COOH ва бошқалар) олишда қўлланилади.

119-§. Водород хлорид. Водород хлорид водород билан хлор аралашмасига қуёш нури таъсир эттириш ёки бу аралашмани ёқиб орқали синтетик усулда олиниши мумкин:



Бу реакция фотохимиявий реакциялар қаторига киради.

Реакцияни бошлаш оладиган нурнинг тўлқин узунлиги 450 м/м дан катта бўлмаслиги керак. Ана шундай ёруклик кванти таъсирдан актив заррачалар — хлор атомлари ҳосил бўлиб, улар занжир реакцияни бошлаб кборади:



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

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

2. Водород хлорид олишнинг қадимги замондан 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°C да) 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°C, музлаш температураси — 114,8°C. 20°C да 1 л сувда 450 л водород хлорид гази эрийди.

Унинг сувдаги (37,29% ли) эритмаси кучли кислота бўлиб, хлорид кислота (туз кислотаси) номи билан юритилади.

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

Биринчи кристаллгидрат — $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ нинг кристаллик панжараси H_3O^+ ва Cl^- ионларидан тузилганлиги аниқланган.

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 бўлади; икки ёки бир неча суюқликнинг маълум нисбатдаги аралашмаси қайнаётганида унинг қайнаш температураси ўзгариб туради, чунки аралашма қайнаган сари унинг таркибидаги осон учувчан суюқликнинг миқдори аралашмада камайиб боради, буғда (демак, дистиллатда) эса ортади.

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

17-жадвалда водород галогенид кислоталарнинг азеотроп аралашмалари таркиби, қайнаш температураси, зичлиги ва водород галогенид молекуласининг диполь momenti берилган.

17-жадвал

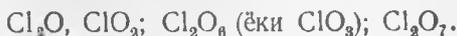
Водород галогенидларнинг азеотроп эритмалари

Бирикманинг формуласи	Азеотроп аралашманинг таркиби	Азеотроп аралашманинг қайнаш температураси	Азеотроп аралашма зичлиги	Водород галогениднинг диполь momenti
HF	35,4% HF	120°C	1,1	1,91
HCl	20,24% HCl	110°C	1,1	1,03
HBr	48% HBr	126°C	1,6	0,78
HI	57% HI	127°C	1,7	0,38

Металл хлоридлар хлорид кислотанинг тузларидир. Кўпчилик металларнинг хлоридлари сувда яхши эрийди. Лекин кумуш хлорид AgCl , мис (I)-хлорид CuCl , симоб (I)-хлорид Hg_2Cl_2 ; таллий (I)-хлорид TlCl , қўرғошин (II)-хлорид PbCl_2 ёмон эрийди. Хлорид кислота HCl сульфат ва нитрат кислоталар каби кучли аорганик кислота ҳисобланади. Водород хлорид кислота техникада кўп мақсадлар учун, айниқса, металл хлоридлар олишда

ва медицинада ишлатилади; унинг 0,1% ли эритмаси ошқозонда кислота етишмаган кишиларга ичиш учун берилади.

120-§. Хлорнинг кислородли бирикмалари. Хлор билан кислород бевосита бирикмайди. Лекин билвосита йўллар билан хлорнинг қуйидаги оксидлари олинган:



Шунингдек, ClO_2 ва Cl_2O парчаланганда оралиқ маҳсулот сифатида ClO ҳосил бўлиши ҳам исбот қилинган.

18-жадвалда хлор оксидларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари, қайнаш ва музлаш температуралари ва ҳар қайси оксидга мувофиқ келадиган кислоталарнинг формулалари келтирилган.

18 - ж а д в а л

Хлор оксиднинг формуласи	Хлорнинг оксидланиш даражаси	Оксиднинг ҳосил бўлиш иссиқлиги ккал/моль ҳисобида	Оксиднинг қайнаш температураси	Оксиднинг музлаш температураси	Мувофиқ келадиган кислота формуласи
Cl_2O	+ 1	- 18,1	- 3,8°C	- 116°C	HClO
ClO_2	+ 3 + 4	- - 25	- + 11,0	- - 59	HClO_2 -
Cl_2O_6	+ 5 + 6	- - 37	- 2,03	- + 3,5	HClO_3 -
Cl_2O_7	+ 7	- 63,3	+ 80	- 91,5	HClO_4

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



Cl_2O — сариқ қўпғир газ, у беқарор модда бўлганчдан салга портлайди.

Бу модданинг диполь моменти 1,96 дебай; хлор атоми билан кислород атоми орасидаги масофа ($\text{Cl}-\text{O}$ — масофаси) 1,68Å га тенг. ClO^- гипохлорит — ион номи билан юритилади. Масалан, NaClO — натрий гипохлорит деб аталади. Гипохлоритларга мувофиқ келадиган кислота хлоритларга мувофиқ келадиган кислота хлорит кислота HClO_2 дир, гипохлорит кислота (HClO), у хлорнинг гидролизи натижасида ҳосил бўлади:



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

Гипохлорит кислота жуда кучсиз кислоталардан ҳисобланади; унинг диссоциланиш константаси $K=3 \cdot 10^{-8}$ га тенг.

Гипохлорит кислота парчланиб, атомар кислород чиқариб туради:



Шу сабабли нам хлор оқартириш хосасига эга бўлади. Гипохлоритларни олиш учун ишқорларнинг эритмаларига хлор таъсир эттирилади; масалан:



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



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



бўлади.

Хлорли оҳак кислоталар билан реакцияга киришганда эркин хлор ажралиб чиқади:



Хлорли оҳак материалларни оқартириш ва дезинфекция мақсадлари учун ишлатилади.

Хлорит кислотанинг ангидриди Cl_2O_8 олинган эмас. Хлорит кислотанинг ўзи ҳам фақат суюлтирилган сувдаги эритмаларда бўлади, холос. У ўртача кучдаги кислота. Унинг диссоциланиш константаси одатдаги температурада $5 \cdot 10^{-3}$ га тенг.

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

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



(бу ерда М — металл)

Хлор (IV)-оксид ClO_2 га мувофиқ келадиган кислота олинган эмас. Хлор (IV)-оксид олиш учун хлоратларни сульфат кислота билан парчалаш ёки улзрни бирор қайтарувчи 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; унинг сувдаги эритмаси матоларни оқартиришда ва унга озор беришда ишлатилади.

Хлор (IV)-оксид — ўткир ҳидли, яшил — сариқ тусли ўз-ўзин портлайдиган газ. Унинг қайнаш температураси 11°C ва музлаш температураси — 59°C . У совитилганда қўнғир тусли суюқликка айланади. Хлор (IV)-оксиднинг буги зичлиги асосида ҳисобланган молекуляр оғирлиги ClO_2 формуласига мувофиқ келади.

ClO_2 — қутбли модда; унинг диполь momenti $0,78$ дебайга тенг. ClO_2 да хлорнинг валентликлариаро бурчак $116,5^\circ$, $\text{Cl} - \text{O}$ масофаси $1,49 \text{ \AA}$; у парамагнит модда. Ишқорлар билан хлорит ва хлоратлар ҳосил қилади;



Сув билан эса хлорит ва хлорат кислоталарнинг эритмаларини ҳосил қилади: $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$

Хлорат ангидрид Cl_2O_7 олинган эмас; беш фторли хлор ClF_5 ниҳоятда беқарор модда ва унинг хоссалари ҳалигача яхши ўрганилган эмас. Хлоратлар гипохлоритларнинг $50 - 60^\circ\text{C}$ да парчаланишидан ҳосил бўлади, масалан:



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



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



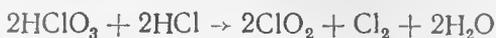
Бу реакцияда ҳосил бўлган чўкмани филтрлаш ва эритmani вакуумда паст температурада буғлатиш йўли билан хлорат кислотанинг концентрланган эритмаси олинади.

Хлорат кислота HClO_3 ва HClO_2 га қараганда барқарорроқ модда, лекин у ҳам эркин ҳолатда парчаланиб кетади. Унинг концентрланган (сувдаги 40% ли) эритмалари олинган. Эритманинг концентрацияси янада оширилганда HClO_3 парчаланиб кетади.

Хлорат кислота бир негизли ва кучли кислота. Унинг 1N эритмасининг эффектив диссоциланиш даражаси 79% га тенг. У кучли оксидловчи.

Хлорат кислота ўзининг кўп хоссалари билан нитрат кислота HNO_3 ни эслатади; хусусан, хлорат кислотанинг хлорид кислота

билан аралашмаси худди зар сув сингари ниҳоятда кучли оксидловчи ҳисобланади:



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



Катализаторсиз қиздирилганда эса парчаланиш қуйидагича бо-ради:



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

Хлоратлар деярли кучли оксидловчилар бўлганидан улар қайтарувчилар (ва умуман ёнишга қобилиятли моддалар) билан аралаштирилганда портловчи аралашмалар ҳосил бўлади. Бертоле тузи билан қанд аралашмасига бир томчи концентрланган сульфат кислота қўшилса, аралашма ёниб кетади.

Хлоратлардан KClO_3 гугурт тайёрлашда, фейерверклар ҳосил қилишда, медицинада ва бошқа мақсадлар учун ишлатилади.

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

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



Хлор (VI)-оксид одатдаги температурада қорамтир-қизил тусли суюқлик (музлаш температураси $+3,5^\circ\text{C}$; қайнаш температураси $+203^\circ\text{C}$, тоза ҳолда барқарор, лекин органик моддалар теккудек бўлса, портлаб кетади. Хлор (VI)-оксиднинг суюқ ҳолатдаги молекуляр оғирлиги Cl_2O_6 формулага, бу ҳолатидагиси эса — ClO_3 формулага мувофиқ келади.

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



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



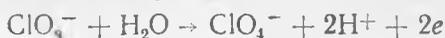
Перхлорат кислота HClO_4 эса перхлоратларга концентрланган H_2SO_4 таъсир эттиришдан ҳосил бўлади:



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

Перхлоратлар ўз навбатида хлоратларнинг катализаторсиз ша-
ронта парчаланишидан ҳосил бўлади.

Техникада перхлоратлар олиш учун хлоратларнинг сувдаги эритмаси анодда оксидлантирилади:



Перхлорат кислота — ҳавода тутайдиган, осон парчаланадиган рангсиз суяқлик; тоза HClO_4 айниқса органик моддалар текканда тез парчланиб кетади; унинг қайнаш температураси $+39^\circ\text{C}$ ва музлаш температураси -112°C . Перхлорат кислота сувда яхши эрийди; перхлорат кислота сув билан азеотроп эритма (72% HClO_4 ва 28% сув) ҳосил қилади. Унинг бу эритмаси 20 мм симоб устуни босими шароитида 111°C га яқин температурада ҳайдалади. Перхлорат кислотанинг ана шундай эритмаси ёруғлик таъсирида парчаланмайди ва узоқ сақлана олади. HClO_4 ниҳоятда кучли кислотадир.

Перхлорат кислота сув билан бир неча гидратлар ҳосил қилади, чунончи:



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

Хлорнинг кислотародли кислоталарининг кучи хлорнинг оксидланиш даражаси ортиши билан ортади, лекин уларнинг оксидлаш қобилияти хлорнинг оксидланиш даражаси ортган сайин камаяди:

Кислота кучининг ортиши



Оксидлаш қобилиятининг пасайиши

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



HClO нинг ўзи ниҳоятда кучсиз кислота. Хлорат анион ClO_3^- нинг ҳосилалари анча барқарор; улар фақат кислотали муҳитда оксидловчи сифатида реакцияга киришади:



$\text{KClO}_3 + 6\text{KJ} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ —реакция боради.

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



121-§. Бром группачаси. Бу группача элементлари бром, йод, астат атомларининг сиртқи электрон қаватида еттитадан (s^2p^6) 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.

Br_2 — I_2 — At_2 қаторида чапдан ўнгга томон молекулаларида ядролараро масофа катталашади; бинобарин, молекулаларнинг диссоциланиш энергияси камая боради, чунончи, Cl_2 нинг диссоциланиш энергияси 57,8 ккал/моль га тенг бўлган ҳолда, Br_2 нинг диссоциланиш энергияси 47,4 ккал/моль I_2 нинг диссоциланиш энергияси 36,2 ккал/моль дир.

122-§. Бром. ($\text{Br} = 35$; табиий изотопларнинг масса сонлари 79 ва, 81, табиий бромда $^{79}_{35}\text{Br}$ дан 50,5% $^{81}_{35}\text{Br}$ дан — 49,5% бўлади). Бромнинг электрон конфигурацияси $KLM4s^24p^5$

Бром 1826 йилда Баллар томонидан кашф этилган.

Табиатда тарқалиши. Бромнинг Ер пўстлоғидаги умумий миқдори оғирлик жиҳатидан $1,6 \cdot 10^{-4}\%$ га тенг. Бром туз конларининг устки қаватларида карналит $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ҳолида учрайди. Натрий бромид NaBr ва KBr денгиз сувида ва туз конларда топилади. Баъзи нефть конларидан чиқадиган сувларда ҳам бир оз миқдорда бром бирикмалари учрайди.

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



Ҳосил бўлган бром сув буғи билан бирга чиқиб кетади; бромга аралашиб қолган хлорни йўқотиш учун уни яна бир марта калий бромид эритмасидан ўтказиб, сўнгга буғлатилади. Бром хлор олинишида қўлланилган реакциялардан фойдаланиб ҳам олиниши мумкин. Масалан, лабораторияда бром MnO_2 билан KBr аралашмасига концентрланган сульфат кислота таъсир эттириш йўли билан олилади.

Физикавий хоссалари. Бромнинг энг муҳим физикавий хоссалари қуйидагилардан иборат: молекула таркиби Br_2 . Қайнаш температураси 58,8°C. Музлаш температураси — 7,3°C. Солиштирма оғирлиги (20°C да) 3,14 г/см³. Эрувчанлиги: 100 г сузда 20°C да 3,55 г бром эрийди.

Бром одатдаги шаронда шотут рангли суюқ металлмас бўлиб унинг буғлари ўткир ёқимсиз ҳидлидир. Бром буғлари шилиқ пардаларни қичитади ва касалликларга дучор қилади. Суюқ бром терига тушса, узоқ вақтдан кейин тузаладиган яралар ҳосил қилади. Бром суви совитилганда $\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ таркибли кристаллгидрат ажралиб чиқади (— 10°C дан пастда).

Химиявий хоссалари. Бромнинг электронга мойиллиги хлорникидан кичик; шу сабабли бром билан бўладиган реакциялар

хлор билан бўладиган реакцияларга қараганда сустроқ боради. Масалан, бром водород билан фақат қиздирилганда ёки катализатор нитрокида реакцияга киришади:



927°C да Br_2 молекулаларининг 2,1 проценти атомларга парчланади.

Ишлатилиши. Бром органик химия лабораторияларда моддалар ҳосил қилишда катта аҳамиятга эга. Таркибида бром бўлган баъзи дорилар (масалан, бромурал) медицинада ишлатилади. Кумуш бромид фотография плёнкалари тайёрлашда, бром суви эса оксидловчи сифатида ишлатилади.

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



Лекин бу реакция учун қўлланиладиган H_2SO_4 нинг концентрацияси у қадар юқори бўлмаслиги (унинг солиштирма оғирлиги 1,4 га тенг бўлиши) керак. Акс ҳолда ҳосил бўладиган водород бромид оксидланиб бром ажрала бошлайди:



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



Бром фосфор билан аралаштирилганида рангсиз суюқлик PBr_3 ҳосил бўлади. Бу модда сувда ниҳоятда шиддатли гидролизланиб юқорида ёзилган реакция рўй беради.

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

Водород бромид сувда жуда яхши эрийди (10°C да 1 ҳажм сувда 600 ҳажм). Унинг суюқланиш ва қотиш температуралари у қадар паст эмас (қотиш температураси —88°C га, қайнаш температураси —67,1°C га тенг). Водород бромид сув билан азеотроп аралашма ҳосил қилади; унинг таркибида 48% HBr бўлиб, 760 мм босимда 126°C да қайнайди.

Водород бромид анча барқарор; унинг парчланиши фақат 800°C да бошланади.

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

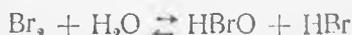
Бромид кислотанинг тузлари металл бромидлар сувда яхши эрийди: фақат баъзи оғир металлларнинг бромидлари (масалан, AgBr ва PbBr_2) сувда оз эрийди. Ишқорий металлларнинг бромид-

лари медицинада қўлланилади; кумуш бромид ёруғлик таъсирга сезгир модда бўлганидан фотоплёнкалар тайёрлашда ишлатилади.

124- §. Бромнинг кислородли бирикмалари. Бром оксидлари қийинчилик билан ҳосил бўладиган моддалар бўлиб улар ниҳоятда беқарор. Ҳозиргача бромнинг қуйидаги оксидлари олинган: BrO_2 — бром диоксид, Br_2O — дибром оксид ва BrO_3 — бром триоксид.

Бромнинг кислородли кислоталари иккита: HBrO — гипобромит кислота ва HBrO_3 бромат кислота. Биринчи кислотада бромнинг оксидланиш даражаси +1 га, иккинчисид а эса +5 га тенг.

Гипобромит кислота бромнинг сув таъсиридан парчаланганида оз миқдорда ҳосил бўлади:



Мувоzanатдаги системадан HBr ни йўқотиш учун бромли сувга симоб (II)-оксид қўшилади:



Ҳосил бўлган HBrO эритмасини вакуумда 30°C да буғлатиш йўли билан гипобромит кислотанинг концентрацияси 6% га етказилади.

Гипобромит кислотанинг тузлари металл гипохлоритлар каби ҳосил бўлади.

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



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

Бромат кислота HBrO_3 барий броматга суолтирилган сульфат кислота таъсир эттириб олинади.

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



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

Хлоратларга бромидлар таъсир эттирилганида ҳам броматлар ҳосил бўлади, масалан:



Бу реакциянинг чапдан ўнгга силжишига сабаб шуки, галогенларнинг тартиб номери ортиши билан уларнинг кислород бириктириш қобилияти ортиб боради.

Бромат кислотанинг ўзи ҳеч қасрда 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 метод аналитик химияда броматометрия номи билан юритилади.

125- §. Йод. $Z=53$: Атом оғирлиги 126,9044.

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

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

Йодни француз олими Куртуа 1811 йили денгиз ўсимликларининг кулини текшириш натижасида кашф этди. Йоднинг мустақил элемент эканлигини эса 1813 йилда Гей-Люссак исбот қилди ва йод номи беришни таклиф этди.

Йоднинг Ер қобиғидаги миқдори оғирлик жиҳатидан $3 \cdot 10^{-5} \%$ ни ёки $4 \cdot 10^{-6}$ атом процентни ташкил қилади. Йоднинг Ер қобиғидаги миқдори хлорникдан қарийб 1700 марта кам.

Йод одатда бром учрайдиган жойларда бўлади. Чили селитраси конларида ва Боливияда анчагина миқдорда йод учрайди. Чили селитрасининг баъзи қатламларида 0,1% га қадар натрий йодат NaJO_3 бўлади. Шу сабабли Чили селитраси конлари яқин вақтларга қадар йод олиш учун асосий манба ҳисобланиб келди. Ер юзининг бошқа жойларида йод бунчалик кўп учрамайди. Йод 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 бўқоқ деб аталадиган касаллик вужудга келади.

Денгиз сувида йод жуда оз миқдорда учрайди, шунга қарамайдан, денгизда ўсадиган баъзи сув ўтлари (денгиз карами—ламинария) йод тузларини ўзида тўплайди. Кучли бўрон вақтлардаги тўлқинлар бу ўтларни қирғоққа чиқариб ташлайди, сўнгра бу ўтлар қуришиб ёқилади, уларнинг кулидан 2% га қадар йод тузлари олинади. Кул эритмаси 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.

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

Йоднинг олиниши. 1) йодидларга хлор таъсир эттириш йўли билан йод олиш мумкин.

2) Чили селитрасидан NaNO_3 кристалланганида ортиб қоладиган эритма таркибида натрий йодат бўлади. Бу эритмадан йод олиш

учун эритмага SO_2 юборилади (ёки H_2SO_3 нинг тузлари қўшилади). Бу вақтда натрий йодат йодга қадар қайтарилади:



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 у яхши бугланади. Йоднинг буг босими $113,7^\circ\text{C}$ да ёки 400 мм симоб устун босимига етади. Йод буглари икки атомли молекулалардан иборат. Йод молекулаларнинг атомларга ажралиши 927°C да 13% га етади. Йод сувда жуда оз эрийди; бу вақтда йоднинг оксидланиш даражаси 0 дан $+1$ ва -1 га қадар ўзгаради.



Йоднинг гидролизланиш константаси кичик: $K_{\text{гидр}} 5 \cdot 10^{-13}$.

Лекин йод молекулалари қутбсиз бўлганлиги сабабли йод органик эритувчиларда (спирт, бензол, эфир, хлороформ каби эритувчиларда) яхши эрийди.

Йод билан эритувчи орасида ўзаро таъсир борлиги туфайли эритмаларнинг ранги гунафша ёки қўнғир тусли бўлади.

Агар бу ўзаро таъсир кучсиз бўлса (масалан, CCl_4), эритма гунафша тусга киради. Ўзаро таъсир кучлироқ бўлса, (масалан, ацетонда) эритма қўнғир тусни эгаллайди.

Агар сувга KJ ёки HJ қўшилса, ундай сувда йод яхши эрийди; чунки KJ_3 (ёки HJ_3) таркибли комплекс бирикма ҳосил бўлади. Бу ерда ҳатто KJ_9 таркибли бирикма ҳосил бўлиши мумкин. Одатда йоднинг спиртдаги 10% ли эритмаси медицинада қўлланилади. Йод крахмалга таъсир этганда крахмал тўқ кўк рангга киради. Қиздирилганда эса бу кўк ранг йўқолиб кетади.

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

$\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{J} - \text{At}$ қаторида чапдан ўнгга томон элементларнинг электронга мойиллиги камай боради. Шунга кўра эркин ҳолатдаги галогенларнинг оксидлаш потенциали $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{J}_2 - \text{At}_2$ қаторида чапдан ўнгга томон камаёди.



(бу ерда Г — галоген)

процесслари учун нормал потенциалларнинг қийматлари (E_0) қуйидагича:

Г_2	F_2	Cl_2	Br_2	J_2
$E_0 \dots + 2,85$	вольт	$+ 1,35$	$+ 1,07$	$+ 0,54$

$I_2 - Cl_2 - Br_2 - J_2 - At_2$ қаторида чапдан ўнгга томон галогенларнинг қайтарувчи сифатидаги хоссалари кучаяди; бинобарин, агар бром нитрат кислотани NO га қадар қайтарган бўлса, йод ҳатто сульфат кислотани SO_2 га қадар қайтаради:



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

126-§. Модданинг ўзаро аралашмайдиган икки эритувчи орасида тақсимланиш қонуни. Йоднинг органик эритувчиларда яхши эриши унинг сувли эритмаларида бўлган оз миқдорини ҳам ажратиб олишига (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 модда концентрацияларининг нисбати айни температурада ўзгармас қийматдир.

$$\frac{C_1}{C_2} = D$$

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

Нернстнинг тақсимланиш қонуни айни модданинг молекуляр ҳолати иккала эритувчида бирдек бўлгандагина ўз кучини сақлаб қолади. Агар модданинг иккала фазадаги молекуляр ҳолатлари бирдек бўлмаса, D концентрациялар ўзгарганда ўзгаради. Шунинг учун D нинг концентрация билан ўзгаришига қараб, тақсимланувчи модданинг иккала эритувчидаги молекуляр ҳолати ҳақида хулоса чиқариш мумкин.

127-§. Водород йодид. Водород билан йод юқори температурада бирикади:

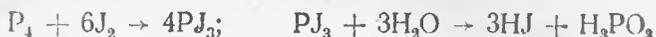


Катализатор (Pt) қўлланилса, реакция тезда мувозанат ҳолатига келади.

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



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



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



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

Водород йодид кислотанинг тузлари—металл йодидлар қайтарувчи хоссалар намоён қилади. Калий йодид ҳамто кучсиз оксидловчи нитрит кислота HNO_2 таъсиридан J_2 га қадар оксидланади.

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

128-§. Йоднинг кислородли бирикмалари. Йоднинг J_2O , J_2O_3 таркибли иккита оксиди маълум, J_2O_5 йоднинг ягона барқарор оксиди ҳисобланади. У экзотермик бирикма. $300^\circ C$ қиздирилганда йод билан кислородга ажралади:



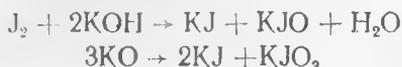
Унинг солиштирама сғирлиги $4,8 \text{ г/см}^3$ J_2O_5 олиш учун йодат кислота— HJO_3 ни $180 - 200^\circ C$ да қиздириш керак.

Бундан ташқари J_2O_3 , J_4O_9 каби оксидлар ҳам маълум. Лекин бу моддаларни йодат кислотанинг йод билан JO^+ ҳосил қилган тузлари деб қарамоқ мумкин.

Йоднинг кислородли кислоталари: гипойодит кислота HJO , йодат кислота HJO_3 ва перйодат кислота HJO_4 лардир. Яна перйодат кислотанинг сувли иккита кўриниши бор H_3JO_5 ($HJO_4 \cdot H_2O$) ва H_5JO_6 ($HJO_4 \cdot 2H_2O$). Унинг бу уч кўринишини бир-биридан фарқ қилиш учун булар турлича номланади, масалан, HJO_4 ни метаперйодат кислота, H_3JO_5 ни—мезоперйодат кислота ва H_5JO_6 ни ортоперйодат кислота деб юритилади. Мета ва мезоперйодат кислоталар беқарор моддалар бўлиб, ортоперйодат кислота эркин ҳолда рангсиз, ҳавода ёйилиб кетадиган (суюқланиш температураси $130^\circ C$ бўлган) кристалл моддадир. Перйодат кислотанинг тузлари ичиде ортоперйодатлар (M_3JO_6) энг барқарор бўлиб, метаперйодатлар (MJO_4) эса қиздирганда кўпинча портлаб парчланади.

Гипойодит кислота ва унинг тузлари—гипойодитлар ($MeJO$) жуда беқарор моддалар бўлиб, осонлик билан йодатларга ($MeJO_3$ га) ўтади.

Лекин гипойодитлар (MeJO) тоза гипойодит кислотага қараганда барқарорроқ моддалардир; агар йодга ишқорлар таъсир эттирилса, шикал гипойодитлар ҳосил бўлади, сўнгра улар йодатларга ва йодидларга ажралади; масалан:



Гипойодит кислота ва унинг тузлари оксидловчилардир.

Гипойодит кислота HClO ва HBrO ларга қараганда кучсиз кислота бўлиб, у амфотер хоссага эга ($\text{JOH} \rightleftharpoons \text{J}^+ + \text{OH}^-$ ва $\text{HJO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{JO}^-$ тенгламалари бўйича диссоциланади). $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HJO}$ қаторида модданинг барқарорлиги ва оксидлаш хоссаси чапдан ўнгга томон заифлашади.

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



ёки



кейинги реакция мувозанатини ўнг томонга силжитиш учун реакцияни аралашмадан HCl ни чиқариб юбормоқ керак; бунинг учун кумуш оксид қўшиб HCl ни AgCl ҳолида чуқртирилади.

Йодат кислота ҳосил бўладиган яна битта реакцияни кўрсатиш мумкин: агар йодга хлорат кислота эритмаси таъсир эттирилса, йод оксидланиб HJO_3 га ўтади:



Бу тенгламадан кўраимизки, йоднинг мусбат валентлик намоян қилиш қобилияти кучли бўлганлиги учун у HClO_3 таркибидаги хлорни сиқиб чиқаради.

Йодат кислота сувда яхши эрийдиган рангсиз кристаллар ҳолида олиниши мумкин.

Йодат кислотанинг тузлари MeJO_3 лар худди броматлар (MeBrO_3) ва хлорлар (MeClO_3) каби нейтрал ва ишқорий эритмаларда оксидловчи хоссалар кўрсатмайди. Ёнувчи модда билан аралаштирилганда йодатлар зарба таъсиридан портлаб кетади.

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

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



Сўнгра NaJO_4 га сульфат кислота таъсир эттириб H_6JO_6 олинади. H_6JO_6 ўз таркибидаги бешта водородни металлга алмаштириши мумкин. Унинг AgJO_6 ва $\text{Pb}_6(\text{JO}_6)_2$ таркибли тузлари олинган.

Ортоперйодат кислота қиздирилганда метаперйодат кислота HJO , ҳосил бўлади.

Атом огирлик ортиши билан галогенларнинг электрманфийлиги камайиши сабабли перйодат кислоталарнинг тузлари барқарор моддалардир.

Бинобарин, HClO_4 дан кўра, HJO_4 барқарордир.

Яна шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, галоген атомининг радиуси ортган сари унинг катион бўла олиш қобилияти ортиб боради. Бир валентли йоднинг $\text{J}(\text{ClO}_2)$ —йод (I)—хлорат, $\text{J}(\text{ClO}_4)$ — йод (I)-перхлорат; $\text{J}(\text{CN})$ — йод (I)-цианид каби бирикмалари булиши йод атомининг ана шу хоссаи билан тушунтиради.

129-§. Астат At , $Z=85$; атом огирлиги 210 (22 изотопида энг барқарор изотопининг масса сони 210 дир) атом тузилиши $\text{KJMN}5s^25p^65d^{10}ds^2bp^5$.

Астат табиатда деярли учрамайди; уни 1940 йили Сегре сунъий йўл билан, висмут атомларини циклотронда тезлатилган (энергиялари 38 м. э в га тенг) альфа—нурлар билан бомбардимон қилиш орқали ҳосил қилди:



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

Астатда металл хоссалар сезиларли даражада намоён бўлади. Астат бирикмаларининг кислотали эритмаларига сульфит ангидрид ёки бошқа қайтарувчи таъсир эттирилганда эркин астат чўкади; бундан ташқари астат бирикмалари электролиз қилинганда астат катодда ажралиб чиқади.

Астат ҳатто одатдаги температурада сублимацияга учрайди.

Астат сунъий йўл билан ҳосил қилинганидан кейин бу элемент уран, торий ва актиний қаторларидаги изотоплар ичидан тоза қидирилди. Натижада астат уччала радиоактив қаторда ҳам учраши (лекин ниҳоятда оз миқдорда) маълум бўлди.

${}^{210}\text{At}$ нинг ярим емирилиш даври 8,3 соатга тенг. Астатнинг ярим емирилиш даври кичик эканлиги— унинг химиявий хоссаларини ўрганишни қийинлаштиради. Астатни висмутдан ажратиш учун аралашмани (α -нурлар таъсир эттирилган висмутни) шиша найда қиздириб сууюқлантирилади. Найнинг бир чеккасидаги деворк устки томонидан сууюқ азот билан совитилади. Висмут сууюқланганида у билан аралашган астат буғланади ва найнинг азот билан совитилиб турган сиртида (ич томонида) юпқа парда ҳолида ажралиб чиқади.

Астатнинг химиявий хоссаларини биринчи марта ўрганиш учун қулланилган эритманинг концентрацияси 10^{-10} моль/л булган эди.

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

130-§. VII группанинг қўшимча группачаси элементларининг умумий характеристикаси. Бу группачани марганец Mn, технеций Tc ва рений Re ташкил қилади. Марганец ва рений бирикмалари табиатда учрайди; технеций эса сунъий радиоактив изотоплар ҳолида олинади; у ураннынг емирилиш маҳсулотлари таркибида ҳам учрайди.

Бу учала элемент d-элементлар бўлиб, уларнинг электрон конфигурацияси қуйидагича:

Mn	Z = 25	Ат. оғ. = 54,9380	$KL 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Tc	Z = 43	Ат. оғ. = 98, до 62	$KLM 4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$
Re	Z = 75	Ат. оғ. = 186,2	$KLMN 5s^2 5p^6 5d^5 6s^2$

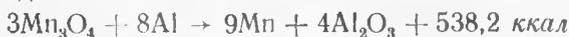
фақат марганец ва рений барқарор изотопларга эга. Марганецнинг барқарор изотопи $^{55}_{25}\text{Mn}$ табиий марганецнинг 100 процентини, ренийнинг барқарор изотопи $^{185}_{75}\text{Re}$ табиатдаги ренийнинг 37,07 процентини ташкил қилади. Ренийнинг иккинчи изотопи $^{187}_{75}\text{Re}$ гарчи оз даражада радиоактив бўлса-да, табиатдаги ренийнинг 62,93 процентини 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 $^{99}_{43}\text{Tc}$ энг барқарордир (унинг ярим-емирилиш даври $2 \cdot 10^5$ йил).

131-§. **Марганец.** Марганец табиатда оғирлик жиҳатидан 0,09% ни ташкил этади. Унинг бир неча хил бирикмалари учрайди. Улар ичида энг муҳими пиролюзит MnO_2 дир. 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 Mn_3O_4 , марганецли шпат MnCO_3 ва ҳоказолар маълум. Марганец рудалари СССР (асосан Кавказда), Ҳиндистонда, Канада, Жанубий Африкада учрайди. Марганецни 1774 йилда Шели ва Гану ҳосил қилганлар.

Олиниши. Металлургияда қора металлларга қўшиш учун ферромарганец олинади; ферромарганец марганецнинг темир билан ҳосил қилган қотишмаси бўлиб, унинг таркибида озгина углерод ҳам бўлади. Ферромарганецни марганецнинг табиий оксидларини углерод билан пирометаллургик усулда қайтариш орқали олинади; масалан:



Марганец оксидларини алюминотермия йўли билан қайтариш орқали олинadиган марганец у қадар тоза бўлмайди, лекин углеродсиз бўлади:



пиролюзитдан Mn_3O_4 ҳосил қилиш учун уни аввал чўглантирилади:



Энг тоза марганец олиш учун икки валентли марганец тузларининг сувдаги эритмаси электролиз қилинади.

Лабораторияда марганец олиш учун $MnCl_2$ нинг концентрланган эритмасига натрий амальгамаси таъсир эттирилади.

Ҳосил бўлган чўкмани махсус идишда 400° гача қиздириб марганецни симобдан тозаланади.

Физикавий хоссалари. Марганец қизғиш кул ранг тусли сир металл. У тўртта кристалл тузилишли модификацияга эга. 727° С дан паст температураларда α -марганец барқарор бўлади; 727° дан то 1079° гача β -марганец барқарор; 1079° дан 1143° гача γ -марганец, 1143° дан юқорида (яъни 1244° гача) δ -марганец барқарордир. Улар бир-биридан ўзларининг кристалл тузилиши ва физик константалари билан фарқ қилади.

Марганец 1244° да эрийди ва 2120° да қайнайд.

Марганецнинг Моос шкаласидаги қаттиқлиги 5 га тенг.

Марганецнинг нормал потенциали $E^\circ_{Mn^{2+}/Mn} = -1,18$ в га тенг оксидлаш потенциали $E^\circ_{MnO_2/Mn^{2+}} = 1,51$ в.

Химиявий хоссалари. Марганецнинг сирти оксид парда билан қопланганлиги сабабли яхлит ҳолдаги марганец ҳавода оксидланмайди. Лекин кукун ҳолатдаги марганец ҳавода оксидланади. Аллюминий, сурьма, мис ва ҳоказо металллар марганец билан ферромагнит қотишмалар ҳосил қилади.

Марганец аммоний хлорид қўшилган сувда яхши эрийди:



Марганец оксидланиш хоссаларни намоён қилмайдиган кислоталарда эриса, водород ажралиб чиқади:



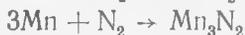
Концентрланган сульфат ва нитрат кислоталар совуқда марганецни пассив ҳолатга ўтказида, лекин қиздирган вақтда марганец билан концентрланган нитрат ва сульфат кислота орасида қуйидаги реакциялар боради:



Суюлтирилган нитрат кислота Mn га таъсир этганида NO



Марганец юқори температурада олтингургурт, фосфор, углевод, азот, кремний ва галогенлар билан бевосита бирикади, масалан:



Марганец ўз бирикмаларида $+2$, $+3$, $+4$, $+5$, $+6$, $+7$ валентлик бўлади.

132-§. Марганец бирикмалари. Марганец ўз бирикмалари билан бир томондан хромга ва иккинчи томондан темирга ўхшаб кетади. Марганец паст валентликлар намоён қиладиган бирикмалари ичида икки валентли марганец бирикмалари энг кўп учрайди. Улар деяр-

ди барқарор бўлади ва кислотали муҳитда қийинлик билан оксидланади.

Марганец уч валентли ҳам бўлади. Лекин таркибида Mn^{3+} катиони бўлган тузлар осонлик билан диспропорцияга учраб, Mn^{2+} ва Mn^{4+} бирикмаларига айланади. Бир валентли марганец фақат комплекс бирикмалардагина маълум.

Марганецнинг оксидларида Mn нинг валентлиги ошган сари оксиднинг асослик табиати заифлашиб, кислоталик табиати кучаяди.

Марганецнинг водородли бирикмаси олинган эмас; у фақат водородни ютиш қобилиятига эга, холос.

Марганецнинг 5 та оксиди бор, улар экзотермик бирикмалар ҳисобланади.

1. MnO — сувда эримайдиган яшил тусли кукун $d = 5,43 \text{ г/см}^3$, $\Delta H = -92 \text{ ккал/моль}$.

2. Mn_2O_3 қўнғир тусли қаттиқ модда $d = 4,50 \text{ г/см}^3$, $\Delta H = -229 \text{ ккал/моль}$; $t_{\text{суюқлан}} = 1650^\circ$; асосли оксид.

3. MnO_2 — кул ранг-қора тусли қаттиқ модда; $\Delta H = -124 \text{ ккал/моль}$. Ҳавода 530° гача қиздирганда ўзидан кислород чиқара боилади. Бу амфотер оксид. Унинг бир неча полиморф кўринишлари бор. Табиатда учрайдиган пиролюзит $\beta - MnO_2$ дир.

4. Mn_3O_4 — қора тусли қаттиқ модда; $d = 4,85 \text{ г/см}^3$; $\Delta H = -331 \text{ ккал/моль}$.

5. Mn_2O_7 — яшил-қўнғир тусли мойсимон суюқлик; $d = 2,4 \text{ г/см}^3$, $\Delta H = -177,4 \text{ ккал/моль}$ кислотали оксид. У кучли оксидловчи. Қиздирганда портлаш билан парчланади.

Марганец оксидлари фақат юқори температуралардагина водород таъсиридан марганецга қадар қайтарилади.

Марганец оксид гидратларининг кислотали хоссалари $Mn(OH)_2$ — $MnO(OH)$ — $MnO_2 \cdot 2H_2O$ — H_2MnO_4 — $HMnO_4$ қаторида чапдан ўнгга томон кучайиб боради.

Марганецнинг юқори оксидларини водород билан қайтариш орқали MnO ҳосил бўлади.

Марганец (III)-оксид Mn_2O_3 табиатда браунит минерали ва манганит $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ ҳолида учрайди. Mn_2O_3 ни $500 - 900^\circ$ қиздирганда у Mn_2O_3 га айланади.

Уч валентли марганецнинг гидроксиди $MnO(OH)$ таркибга эга. Mn_3O_4 ҳам $1000^\circ C$ га яқин температурада MnO_2 дан ҳосил бўла олади.

Марганец оксидлари ичида Mn_3O_4 жуда барқарор модда, уни манганит кислота H_2MnO_4 нинг марганецли тузи $Mn_2(MnO_4)$ деб қараш керак. Марганецнинг бошқа оксидлари қиздирилганда, улар ўзига кислород қўшиб олиб ёки ўзидан кислород йўқотиб Mn_3O_4 га айланади.

Марганец (II)-тузларининг ишқорли эритмаларига ҳатто ҳаво таъсир этганидаёқ марганец (IV)-оксид гидрати чўкади:



Марганец (IV)-оксид тўйинмаган кислоталардан келиб чиққан мойларнинг ҳаво кислороди билан оксидланиб қуришини каталитик тезлаштирадиган с и к к а т и в номли моддаларнинг таркибий қисмини ташкил қилади.

Марганец (IV)-оксид ўзидан осонлик билан кислород бериб Mn_2O_4 га ёки Mn_2O_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 перманганатни сульфитлар ёки йодидлар билан қайтариш орқали кўк тусли $Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O$ олишга муваффақ бўлинган:



MnO_2 ни Na_2O ва нитритлар билан қўшиб қиздирганда ҳам беш валентли марганец бирикмасининг ҳосил бўлиши кузатишган.

Олти валентли марганец бирикмалари. Манганатлар (VI).

Олти валентли марганец, манганат кислота тузлари Me_2MnO_4 ҳолида мавжуд. Манганат кислотанинг ўзи ҳам, унинг ангидриди ҳам эркин ҳолатда олинган эмас.

Манганатлар, марганец оксидларини ишқорлар билан ҳаво кислороди ёки бошқа бирор оксидловчи иштирокида қиздириш натижа-сида ҳосил бўлади:



K_2MnO_4 ишқорий муҳитда ёки сувда эритилганда яшил тусли эритма беради. Лекин нейтрал ва кислотали муҳитда диспропорцияга учрайди:



Калий манганат 500° гача қиздирилганда кислород чиқариб парчланади:



Металл манганатлардан Ва MnO_4 сувда эримайдиган яшил бўёқ сифатида ишлатилади; Na_2MnO_4 рудалардаги олтинни чиқариб олишда, турли оксидлаш процессларида қўлланилади. K_2MnO_4 дан техникада $KMnO_4$ олинади. Манганатлар оксидловчилар таъсиридан перманганатларга ўтади:



Перманганат кислота $HMnO_4$ нинг ангидриди Mn_2O_7 калий перманганатга концентрланган сульфат кислота таъсир эттириш йўли билан ҳосил қилинади:



Перманганат кислота ва унинг тузлари Mn_2O_7 сувда эриганида перманганат кислота $HMnO_4$ 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 гунафша тусли бўлади.

Перманганат кислота икки валентли марганец тузларига кислотали муҳитда PbO_2 таъсир эттирилганда ҳам ҳосил бўлади:



Олти валентли марганец бирикмалари оксидланганда ҳам перманганатлар ҳосил бўлади:



Техникада манганатларнинг эритмаларини электролиз қилиб перманганатлар олинади.

Калий перманганат ниҳоятда муҳим аҳамиятга эга. У сувсиз ҳолатда ромбик системада кристалланади. Унинг солиштирма оғирлиги $d = 2,7 \text{ г/см}^3$; 20°C да 100 г сувда $6,3 \text{ г}$ $KMnO_4$ эрийди; калий перманганатни қиздира борилса, у 200°C га яқин температурада парчланади:



$KMnO_4$ билан $BaSO_4$ ва $KClO_4$ изоморфдир.

Натрий перманганат $NaMnO_4 \cdot 3H_2O$ таркибли гидрат ҳосил қилади. У сувда жуда яхши эрийди ва ҳавода ёйилиб кетади.

Перманганатлар (айниқса $KMnO_4$) оксидловчи ва дезинфекцияловчи воситалар сифатида ишлатилади. Калий перманганат эритмаси аналитик химияда темир (II) тузларини, йодид, нитрит ва ҳоказоларни аниқлаш учун қўлланилади. $KMnO_4$ эритмаси катализатор (кумуш ионлар) — иштирокидагина газсимон водородни оксидлайди.

Кумуш перманганат $AgMnO_4$ газсимон CO ни ютиш қобилиятига эга бўлганлиги сабабли, газ ишқоблар учун ишлатилади.

Калий перманганат, моддаларни, кислотали муҳитда ҳам, ишқорий ва нейтрал муҳитда ҳам оксидлай олади.

Агар оксидлаш процесси кислотали муҳитда олиб борилса $KMnO_4$ таркибидаги етти валентли марганец қайтарилиб икки валентли ҳолатга ўтади.

Кислотали муҳитда MnO_4^{-} иони ўзига 5 та электрон бириктириб олади.

Оксидлаш иши ишқорий муҳитда олиб борилса, $KMnO_4$ таркибидаги етти валентли марганец ўзига бир электрон бириктириб олиб олти валентли марганецга ўтади.

Нейтрал ва кучсиз ишқорий муҳитда етти валентли марганец тўрт валентли марганецга ўтади. Аналитик химияда калий перманганат билан оксидлаш процессларини кислотали муҳитда олиб бориб яхши натижаларга эришилади.

Марганецнинг иккита сульфиди бор:

1) марганец дисульфид MnS_2 — жигар ранг тусли қаттиқ модда $d = 3,46 \text{ г/см}^3$; бу модда FeS_2 каби шаклда кристалланади. Марганец дисульфид қуйидаги реакцияга мувофиқ олинади:



У одатдаги шароитда барқарор, лекин қиздирганда MnS билан олтинугуртга ажралади.

Бу модданинг магнит хоссаларини текшириш кўрсатишига қараганда MnS_2 да марганец икки валентлидир $Mn^{2+}(S_2)^{2-}$;

2) марганец сульфид MnS қовоқ ранг қаттиқ жисм $d = 3,99 \text{ г/см}^3$ у ош тузи каби шаклда кристалланади. У икки валентли марганец тузларига NH_4OH иштирокида H_2S юбориш йўли билан олинади.

Марганецнинг 6 та барқарор ва 2 та беқарор галогенидлари мълум.

Барқарорли $MnCl_2$, $MnBr_2$, MnI_2 , MnF_2 , MnF_3 , MnF_4 лар бўлиб, беқарорлари $MnCl_4$ ва $MnCl_3$ лардир.

$MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $MnBr_2 \cdot 4H_2O$, $MnI_2 \cdot 4H_2O$ таркибли кристаллгидратлар олинган.

Икки валентли марганец галогенидлари сувда яхши эрийди, фақат MnF_2 сувда оз эрийди. $MnCl_3$ ва $MnCl_4$ бирикмалар мавжудлиги шу вақтга қадар аниқ эмас. Лекин уларнинг комплекс бирикмалари, масалан, K_2MnCl_3 ва K_2MnCl_6 олинган.

Икки валентли марганецнинг сувда яхши эрийдиган тузлари қаторига $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ва шу кабилар кирради.

Марганец (II)-карбонат $MnCO_3$ сувда эримайди; $MnCO_3$ кальцит $CaCO_3$ билан изоморфдир. Худди кальцит каби $MnCO_3$ ҳам CO_2 иштирокида сувда эриб $Mn(HCO_3)_2$ га айланади.

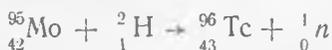
Марганец (II)-сульфатнинг сульфат кислотали эритмасига перманганат таъсир эттириб марганец (IV)-сульфат $Mn(SO_4)_2$ олинган. Бир ва уч валентли марганец бирикмаларидан комплекслар ҳосил бўлганда бу валентлик ҳолатлар барқарорланади. Масалан, $K_4[Mn(CN)_6]$ ни электролитик қайтариш ёки алюминий ёрдами билан қайтариш орқали бир валентли марганецнинг комплекс бирикмаси $K_5[Mn(CN)_6]$ 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 у қадар барқарор эмас, тезда оксидланиб уч валентли марганецнинг гексацианиди $K_3[Mn(CN)_6]$ га айланади.

Ишлатилиши. Олинadиган марганецнинг 90 проценти юқори сифатли пўлатлар тайёрләш учун сарфланади. Марганецли пўлат ниҳоятда қаттиқ, маҳкам ва чидамли бўлади. Бундай пўлатдан машина қуришида зирҳлар тайёрланади. Марганец жуда кўп электротехник қотишмалар таркибига ҳам кирради. Масалан, манганин номили қотишма таркибида 13% Mn , 2% Ni ва 85% Cu бўлади. Бу қотишманинг электр ўтказувчанлиги температура ошганида жуда кам ўзгаради; шунинг учун бу қотишма реостатлар, ўлчов асбоблари тайёрлашда ишлатилади. Икки валентли марганец тузлари газмолни бўяшда, керамик бўёқлар олишда ва бошқа жойларда қўлланилади. Марганец бирикмалари қишлоқ хўжалигида микроўғитлар сифатида ишлатилади. Улар 1600 дан ортиқ минералларни текширдилар. Кейинчалик олиб борилган тадқиқотлар кўрсатишича, 75-элементнинг манбан колумбит ҳам эмас, марганец рудалари ҳам эмас, бал-

ни молибденит эканлиги маълум бўлди. 75-элементга рений номи берилди.

43-элементни 1937 йилда Сегре молибден ядроларини дейтронлар билан ёритиш орқали суъвий усулда олишга муваффақ бўлди; унга «технеций» номи берилди. Бунда содир бўладиган ядро реакцияси қуйидагича бўлади:



Ҳозирги вақтда технеций олиш учун манба сифатида ядро реакторларида уранинг емирилиш маҳсулотларидан фойдаланилади.

Технеций ўзининг химиявий 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 Tc_2O_7 кучли кислотали хоссалар намоён қилади. Пертехнат ион TcO_4^- худди перренат ион ReO_4^- ва перманганат ион MnO_4^- лар каби металл пертехнатлар ҳосил қилади. Масалан, калий пертехнат KTcO_4 кучли оксидловчилик хоссаларга эга бўлган туз; унинг сувдаги эритмаси пушти ранглидир.

Пертехнатларнинг эритмаларига қайтарувчилар (SnCl_2 , $\text{HCl} + \text{Zn}$ ва бошқалар) таъсир эттириб, технецийни пастроқ валентли даражага тушириш ва ҳатто эркин ҳолатга ўтказиш мумкин.

Пертехнатларнинг ажойиб бир хусусияти маълум бўлди: агар металлни коррозияловчи бирор муҳитга пертехнат киритилса, коррозия кескин равишда секинлашар экан.

Технеций сульфид 1100°C да водород оқимида қайтарилса, технеций метали ҳосил бўлади. У худди ренийникига ўхшаш тузрилишига эга бўлган кристалли панжара ҳосил қилади. Технеций металнининг солиштирама оғирлиги $11,5 \text{ г/см}^3$, у -262°C да электр тоқини ўта ўтказади.

Технеций зар сувида ва $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ да эрийди; технецийга кислород оқими юборилса, у оксидланиб Tc_2O_7 га ўтади.

Унинг оксидлари учта:

1) TcO_2 қора тусли қаттиқ жисм, $d = 6,9 \text{ г/см}^3$; $\Delta H = -103 \text{ ккал/моль}$; 2) TcO_3 — унинг учун $\Delta H = -129 \text{ ккал/моль}$; 3) Tc_2O_7 — яшил жигар ранг, $t_{\text{т.уюқ.}} = 199^\circ\text{C}$, $\Delta H = -266 \text{ ккал/моль}$.

133- §. Ренийнинг олиниши ва хоссалари. Ренийнинг Ер қобиғидаги оғирлик кларки $10^{-7}\%$ ни ташкил қилади. У ниҳоятда тарқоқ элемент бўлиб, табиатда кўпинча молибден, вольфрам, ниобий тантал, платина рудаларида (шунингдек, мис рудаларида ҳам) учрайди.

Рений оксидларини ёки аммоний перренатни $400-600^\circ$ да водород билан қайтариш орқали олинади:



Калий перренатнинг сувдаги эритмасини электролиз қилиб ҳам рений олинади.

Тоза ҳолатдаги рений худди платина каби оппоқ тусли бўлади. Унинг солиштирма оғирлиги $20,9 \text{ г/см}^3$; $t_{\text{суюқ}} = 3170^\circ\text{C}$, $t_{\text{кайн.}} = 5870^\circ\text{C}$.

Рений одатдаги шаронда ҳаво, сув ва суюлтирилган кислоталар таъсиридан ўзгармайди; қиздирилганда эса кислород, олтин-гугурт ва галогенлар билан бирикади; рений водородни адсорбилайди.

Рений концентранган хлорид, фторид ва сульфат кислоталарда эста-секин эрийди. Агар ренийни ҳаво кислороди (ёки бошқа оксидловчи моддалар) иштирокида ишқорлар билан бирга қиздириб суюқлантирилса, перренат кислота тузлари ҳосил бўлади. Рений ўз бирикмаларида +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7 валентли бўлади.

Ренийнинг учта оксиди, 1 та сувли оксиди ва 1 та пероксиди бор:

1. ReO_2 — қора тусли қаттиқ модда $\Delta H = -103,4 \text{ ккал/моль}$.
2. ReO_3 — қизил ва кўк тусли қаттиқ жисм; икки шакл ўзгаршига эга.
3. Re_2O_7 — сариқ тусли кристалл модда, $t_{\text{суюқ.}} = 220^\circ\text{C}$.
4. $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ қора тусли қаттиқ модда.

Re_2O_7 — перренат кислота HReO_4 нинг ангидридидир. Бу кислота эркин ҳолатда мавжуд эмас, у фақат сувдаги эритмада маълум.



HReO_4 нинг эритмаси рангсиз бўлади. Унинг тузларидан энг машҳурлари KReO_4 — калий перренат ва NH_4ReO_4 — аммоний перренатдир: KReO_4 сувда анча эрувчан модда.

ReO_3 га мувофиқ келадиган ренат кислота H_2ReO_4 олинган эмас; лекин унинг беқарор тузлари (масалан, Na_2ReO_4) маълум.

ReO_2 ҳам Re_2O_7 нинг вакуумда термик ажралишидан ёки Re_2O_7 ни водород билан қайтаришдан ҳосил бўлади. Агар ReO_2 га ишқор кўшиб суюқлантирилса, тўрт валентли рений тузлари ҳосил бўлади, масалан:



ReCl_3 гидролизланганда ҳам ReO_2 ҳосил бўлади.

+1 ва +2 валентли рений бирикмалари фақат кучли қайтарувчилар иштирокидагина олиниши мумкин. Улар ниҳоятда беқарор бирикмалардир.

Ренийнинг ReF_7 , ReF_6 ва ReF_5 таркибли фторидлари, рений металига фтор таъсир эттириб олинади. ReF_6 ни водород билан қайтариб ReF_4 ҳосил қилинади. ReCl_5 рений металига хлор таъсир эттириб олинади. Бу модда осонгина ажралиб рений (III)-хлоридга ўтади. Рений (III)-хлорид Re_2Cl_6 таркибга эга;

Рений бир неча оксигалогенидлар ҳосил қилади. Маса-

лан, ReOF_6 , ReO_2F_3 , ReO_3Cl , ReO_3Br (етти валентли рений), ReOF_4 , ReOCl_4 (олти валентли рений), ReOF_2 (тўрт валентли рений).

Рений ҳар қандай валентли ҳолатда ҳам комплекслар ҳосил қила олади. Масалан, Re_2Cl_6 хлорид кислотали эритмада $\text{H}[\text{ReCl}_4]$ таркибли комплекс кислотага айланади; ReCl_5 эса концентрланган HCl билан $\text{H}_2[\text{ReCl}_6]$ ни ҳосил қилади (бу моддада ренийнинг валентлиги 4 га тенг).

Сариқ тусли $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CNS})_4]$ комплекс туз таркибидаги рений калориметрик усулда аниқланади.

Ренийнинг иккита сульфиди маълум:

1) рений (VII)-сульфид Re_2S_7 қора тусли қаттиқ жисм; 2) ReS_2 қара тусли қаттиқ жисм $d = 5,51 \text{ г/см}^3$.

Етти валентли ренийнинг бирикмалари (Re_2O_7 , HReO_4 , KReO_4 ва ҳоказолар) оксидловчи хоссалар намоён қилмайди (марганецдан фарқи).

Ишлатилиши. Рений жуда кўп соҳаларда масалан, электротехникада, химия технологияси, вакуум техника ва бошқа соҳаларда ишлатилади. Вольфрамга озгина рений қўшиб олинган қотишмадан электр лампа толалари тайёрланади, 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 реакцияларида жуда кўп қўлланилади.

ХV 606

Д. И. МЕНДЖЕЕВ ДАВРИЙ СИСТЕМАСИНING VI ГРУППАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

134- §. Умумий характеристика. VI группа икки группачадан иборат: асосий группача кислород, олтингургурт, селен, теллур, полоний, қўшимча группача хром, молибден, вольфрам. Асосий группачанинг ўзи яна иккига бўлинади: типик элементлар (кислород ва олтингургурт), селен группачаси (селен, теллур ва полоний).

Кислород, олтингургурт, 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, олтингургурт S, селен Se, теллур Te ва полоний Po атомларининг сиртқи қаватида олтитадан ($s^2 p^4$) электрон бор. Шунга мувофиқ, бу элементларнинг оксидланиш даражаси +6, +4 ва -2 бўла олади. Кислороднинг оксидланиш даражаси фақат -2 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 бори.

$H_2S - H_2Se - H_2Te$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин бу моддаларининг кислотали хоссалари кучайиб боради, чунки ионларининг радиуслари S^{2-} дан Te^{2-} га ўтганда катталашади.

Бу элементларнинг +6 валентлигига мувофиқ келадиган гидроксидлари H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_6TeO_6 таркибига эга. Бундан кўра-мизки, селендан теллурга ўтилганда марказий ионнинг координацион сони 4 дан 6 га қадар ўзгаради.

Бунинг сабаби шундаки, ионларининг радиуси $S^{6+} - Se^{6+} - Te^{6+}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин катталашиб боради.

H_2SO_4 ва H_2SeO_4 кучли кислоталар. Селенат кислота сульфат кислотага қараганда бир оз кучсиз кислота ҳисобланади; теллурад кислота H_6TeO_6 — буларга қараганда янада кучсиз, чунки Te^{6+} ионнинг радиуси S^{6+} ва Se^{6+} ионларининг радиусларидан бир мунча катта. Олтингургурт, селен, теллурнинг олти валентли ҳолатларига мувофиқ келадиган оксидлари, кислоталари кучли оксидловчилар қаторига киради. Уларнинг оксидлаш хусусияти сульфат кислотадан теллурад кислотага ўтган сайин кучайиб боради.

Бу элементларнинг +4 валентли 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 теллурид кислота H_2TeO_3 га ўтган сайин бу моддаларнинг кислотали хоссалари кучсизланиб боради; ҳатто теллурид кислота амфотерлик хоссани ҳам намоён қилади; унинг қайтариш хоссаси ҳам кучсиз ифодаланган. H_2SO_3 кучли қайтарувчи бўлгани ҳолда H_2TeO_3 оксидловчидир. VI группанинг қўшимча группаси элементлари хром, молибден, вольфрам ўз бирикмаларида +2 дан +6 га қадар валентлик намоён қилади, улар кўпинча +6 валентли бўлади. Хромнинг +3 валентли бўлган 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 сайин гидроксидларнинг кислотали хоссалари кучсизланиб боради.

Хром, молибден, вольфрам бир қанча изополибирикмалар ҳосил қилади. Масалан, бихромат кислота $H_2Cr_2O_7$ бунга мисол бўла олади. Хромат кислота H_2CrO_4 ва бихромат кислота $H_2Cr_2O_7$ ва уларнинг тузлари кучли оксидловчилардир. $Cr^{6+} - Mo^{6+} - W^{6+}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин бу бирикмаларнинг барқарорлиги ортади ва оксидлаш хоссалари заифлашади.

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

Хром иони Cr^{6+} нинг радиуси (0,64Å) алюминий ионининг радиуси (0,57 Å) га яқин; шунга кўра $Cr(OH)_3$ ҳам, худди $Al(OH)_3$ каби амфотерлик хоссаларни намоён қилади.

135-§. Кислород O. Z=8; атом оғирлиги 15,9994; атом тузилиши $K 2s^2 2p^4$.

Табиатда тарқалиши. Кислород табиатда эркин ва бириккан ҳолатда учрайди. Ҳавода ҳажм жиҳатидан 20,9%, оғирлик жиҳатидан 23,2% кислород бор. Ер қобиғида кислороднинг умумий

миқдори (денгиз сувда ва ҳаводагиси бўлиб) қарийб 50% га етди. Ер қобиғида кислород атомларининг миқдори 53% дир. Шундай қилиб кислород Ер қобиғида энг кўп тарқалган элемент ҳисобланади. У уч стабил 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. Лабораторияда кислород калий хлорат KClO_3 , калий перманганат KMnO_4 ва калий нитрат KNO_3 каби кислородга бой моддаларни қиздириш йўли билан олинади. Калий хлорат 500°C да кислород билан калий хлоридга ажралади.

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

Бу ерда марганец (IV)-оксид катализатор сифатида таъсир этади.

Кўпинча лаборатория мақсадлари учун пўлат баллондаги (150 атм босим остида) кислороддан фойдаланилади.

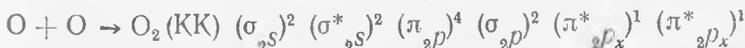
Техникада кислород суёқ ҳавони фракциялаб ҳайдаш орқали ёки сувни электролиз қилиш йўли билан олинади.

Кислороднинг хоссалари. Кислород рангсиз ҳидсиз ва мазасиз газ. Унинг молекуласи икки атомдан (O_2 дан) тузилган. Кислород ҳавога қараганда 1,1 марта оғир; 1 литр кислород 0°C ва 760 мм 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 ҳисоби-га унинг ковалентлиги 2 га тенг (p^2 — боғ) бўлади. Бундан ташқари кислород атоми яна иккита электрон жуфтларининг донори бўла олади. Демак унинг энг юқори ковалентлиги 4 га тенг (бунда sp^3 гибридланиш рўй беради). Кислороднинг ковалентлиги яна учга ҳам тенг бўла олиши мумкин (sp^2 — боғ ва p^3 — боғ).

Лекин кўпчилик бирикмаларда кислороднинг валентлиги —2 га тенг.

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



Кислород молекуласи O_2 ниҳоятда барқарор; унинг диссоциланиш энергияси 117,67 ккал/моль га тенг. Кислород молекулалари 1500°C дан бошлаб атомларга ажралади. 3000°C да ажралши даражаси 6% га етди. Кислород молекуласи кўтбсиз молекула.

Кислород — 183°C да қайнайди, — $218,9^\circ\text{C}$ да музлайди, сувда оз эрийди (0°C да 100 ҳажм сувда атиги 5 ҳажм кислород эрийди).

Кислороднинг аллотропик шакл ўзгариши озоондир. Паст температурали шароитда кислород молекулалари ўзаро димерланиб O_4 ни ҳосил қилади; O_4 магнитга тортилмайди, у диамагнит модда.

Кислород одатдаги температурада пассив модда, лекин кислород қиздирилганда ва катализатор иштирокида деярли ҳамма 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 тез оксидланиш процессидир*. Одатда ёнадиган моддани ёнишдан эвал алангаланиш температурасига қадар қиздирилади. Турли моддаларнинг алангаланиш температуралари турлича бўлади: масалан, сариқ фосфор ҳавода тахминан 50°C да, ёғоч 270°C да, кўмир 350°C да ёниб кетади; газ ҳолатдаги водород билан газ ҳолатдаги кислород аралашмаси 700°C га яқин температурада, магний қарийб 800°C да алангаланади.

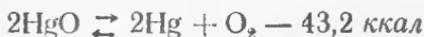
Фосфор ёнганда P_2O_5 ҳосил бўлади; олтингугурт эса ёниб SO_2 ни, кўмир CO_2 ни ҳосил қилади. Натрий ёнганда натрий пероксид Na_2O_2 ҳосил бўлади. Калий, рубидий ва цезий ёнганда K_2O_4 , Rb_2O_4 , Cs_2O_4 таркибли гипопероксидлар ҳосил бўлади. Бошқа металллар кислород билан бирикканда оксидлар олинади. Кўпчилик оксидлар ҳосил бўлганда иссиқлик чиқади. Лекин баъзи оксидлар иссиқ 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 характери асосли оксиддан кислотали оксид томон ўзгариб боради; шунингдек, элемент атомлари билан кислород атомлари орасидаги боғланишнинг хили ҳам давр ичида ўзгариб боради. Даврнинг бошида бу боғланиш ион боғланишдан иборат бўлса, ўрталарида — ион-ковалент боғланишга, охирида—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, ишқорларнинг эритмалари билан ҳам реакцияга кириша олади.

Катта даврларнинг ўрта қисмларидаги *d*-элементлар ўзларининг оксидларида ўзгарувчан валентликларни намоён қилади.

Оксиднинг ҳосил бўлиш иссиқлиги қанчалик катта бўлса, у кўпинча шунчалик барқарор бўлади; масалан, ишқорий металлларнинг ва ишқорий-ер металллар оксидларининг ҳосил бўлиш иссиқлик қийматлари жуда катта бўлганидан улар жуда барқарор моддалардир; лекин ҳосил бўлиш иссиқлиги кичик бўлган симоб (II)-оксид эса озгина қиздирилганда симоб билан кислородга ажрала бошлайди:

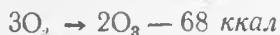


Кислороднинг аҳамияти. Атмосфера кислороди тирик организмлар ҳаёти учун, жумладан инсон ҳаёти учун ниҳоятда катта аҳамиятга эга, чунки қонда бўладиган органик моддаларнинг оксидланиши натижасида ҳаётини процесслар учун энг зарурий бўлган иссиқлик ажралиб чиқади. Катта ёшдаги киши нафаси билан бир кунда тахминан 750 г ёки 580 л кислород олади; бунинг учун ўнкага 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, аланганинг температураси 3000°C га қадар ортади. Кислород металлургияда ҳам катта аҳамиятга эга.

136-§. Озон. 1840-йилда проф. Шенбейн электростатик машина ишлаётган вақтида ёқимсиз ҳид пайдо бўлганини пайқайди. У ҳидга сабабчи газ озон O_3 эканлиги аниқланди («озон» сўзи грекча «ҳидли» сўзидан олинган).

Озон табнатда момақалдироқ пайтларида, чақмоқ чаққанида, 10—30 км баландликларда ультрагунафша нурлар таъсир этганида кислороддан ҳосил бўлади:



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

Атмосферада озон ҳосил бўлишида Қуёшдан келаётган ҳаёт учун зарарли ультрагунафша нурлар ушланиб қолади; ҳосил бўлган озон инфрақизил нурларни ютиб, Ер қобиғини совиб кетишидан сақлайди. Бинобарин, атмосферада озон қаватининг бўлиши ердаги ҳаёт учун катта фойда келтиради.

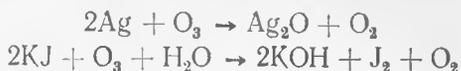
Лабораторияда ва техникада озон олиш учун озонаторлардан фойдаланилади.

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

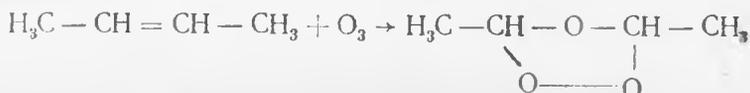
Озон одатдаги температурада ҳаво ранг тусли газ; унинг музлаш ва қайнаш температуралари кислородникидан юқори; озон —112° да қайнайди ва —192,5° да музлайди. Озон сувда яхши эрийди (100 л сувда 0°C да 45 л га яқин озон эрийди). Озон ҳар қандай агрегат ҳолатда ҳам зарб таъсиридан портлайди. Озон молекуласи O_3 беқарор; шунинг учун озон молекуляр кислородга қараганда анча кучли оксидловчидир. Озон шиллиқ пардаларга таъсир этади; у қўланса ҳидли модда.

Озон таъсирдан (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 кўрсатиш мумкин:



Резинанинг озон таъсиридан емирилиши озонидлар номли мураккаб моддаларнинг ҳосил бўлишидан келиб чиқади, чунки таркибида қўш боғ бўлган органик моддага озон таъсир этганида озон молекуласи ўша модда молекуласининг қўш боғли жойига келиб бирикади:



Озон диамагнит модда; унинг диполь momenti 0,53 дебайга тенг.

Озон кучли оксидловчи бўлганлиги учун ичимлик сувларни тозалашда ва дезинфекция мақсадлари учун ишлатилади.

137- §. Водород пероксид. Биз юқорида атомлар кислород иштирок этадиган процессларда, албатта, озон пайдо бўлади деб айтиб ўтган эдик, энди атомар водород ва молекуляр кислород иштирок этадиган реакцияларда албатта водород пероксид ҳосил бўлади деймиз:



Водород пероксид H_2O_2 ни 1818-йилда Тенар кашф этган.

Водород пероксид табиатда кўп хил моддаларнинг ҳаво кислороди таъсиридан оксидланиши вақтида ёнаки маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Водород ёнганда ҳам икки OH радикалнинг ўзаро бирикиши натижасида қисман водород пероксид ҳосил бўлади. Водород алангасини муз сиртига юбориш билан водород пероксид ҳосил бўлишини тажрибада кузатиш мумкин.

Водород пероксиднинг олиниши. Водород пероксид ишқорий ёки ишқорий-ер металлларнинг пероксидларига сув ёки кислота таъсир эттириш йўли билан олинади.

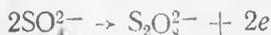


ёки



Бунда барий сульфат чўкмага тушади; уни филтрлаш билан эритмадан ажратилади.

Ҳозирги вақтда, техникада водород пероксид олиш учун дастлабки модда сифатида персульфат кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ дан фойдаланилади. Концентранган сульфат кислота электролиз қилинганда сульфат-ион анодда қуйидаги тарзда ўзгаради:



натихада персульфат кислота $H_2S_2O_8$ ҳосил бўлади. Агар персульфат кислота маълум шароитда гидролизга йўлиқтирилса (чунончи персульфат кислота эритмаси паст босим остида қиздирилса), водород пероксид ҳосил бўлади:



Шунингдек калий гидросульфат эритмаси электролиз қилинганда ҳам персульфат кислота ҳосил бўлади:



Бу реакциянинг унуми сульфат кислота электролизидagi унумга қараганда юқорироқдир.

Яқин вақтлардан бошлаб, юқори частотали электр разряд таъсирида H_2 ва O_2 дан водород пероксид синтез қилинадиган бўлди. Водород пероксиднинг суюлтирилган эритмаларини вакуумда ҳайдаб унинг концентранган эритмалари олинади.

Водород пероксиднинг ҳосиллари. Тоza водород пероксид қиёмсимон рангсиз (аммо қалин қавати ҳаво ранг) суюқликдир. Унинг физикавий константалари қуйидаги 18-жадвалда келтирилган:

18-жадвал

Формуласи	Солштирма оғирлиги	Музлаш температураси	Қайнаш температураси			
			28 мм да	36 мм да	46 мм да	760 мм да
H_2O_2	1,471	0,46	69,7	74,7	80,2	155,5 (экстропольция)

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

Водород пероксид музлаганда игнасимон кристаллар ҳосил қилади. Водород пероксиднинг диполь моменти $2,13 D$ га тенг. Унинг диэлектрик константаси 0° да 89 га тенг; шу сабабли водород пероксид ионловчи эритувчилар қаторига киради ва сувда яхши эрийди.

Водород пероксидда $O-O$ атомлар орасидаги масофа $1,48 \text{ \AA}$ га, $O-H$ атомлар орасидаги масофа эса $1,01 \text{ \AA}$ га тенг.

Водород пероксиднинг электрон формуласи $H : \overset{\cdot\cdot}{O} : \overset{\cdot\cdot}{O} : H$ шаклида ёзилиши мумкин. Водород пероксиднинг тузилиш формуласи $H-O-O-H$ дир.

Ниҳоятда тоza водород пероксид одатдаги температурада барқарор модда; лекин металллар, металлларнинг ионлари ва бошқа моддалар иштирокида водород пероксид шиддат билан парчаланаяди:



Водород пероксиднинг сувдаги эритмалари анча барқарор бўлади. Одатда водород пероксиднинг 3% ли ва 30% ли эритмаларини сотиб олиш мумкин. Унинг 30% ли эритмаси пергидроль деб аталади.

Паст босим шароитида H_2O_2 нинг 90 процентга қадар концентрланган эритмалари олинади. Бу эритма совитилганда водород пероксиднинг кристаллари ҳосил бўлади. Баъзи моддалар, масалан ортофосфат кислота, унинг тузлари, глицерин водород пероксид эритмаларини емирилишдан сақлайди. Улар водород пероксиднинг парчаланиш реакциясида манфий катализаторлик вазифасини ўтайди. Лекин MnO_2 аксинча H_2O_2 нинг парчаланишини тезлаштиради.

Водород пероксид сувдаги эритмаларда диссоциланади:



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

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



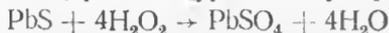
Водород пероксид оксидлаш ва қайтариш хоссаларини намойиш қилади. Унинг оксидлаш хоссаси қуйидаги реакцияга асосланган:



Ҳосил бўлган атомар кислород ўзига 2 электрон олиб моддаларни оксидлайди. Масалан, КJ водород пероксид таъсиридан J_2 га қадар оксидланади;



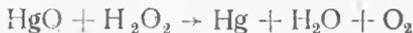
Водород пероксид (ҳатто унинг 65% ли эритмаси) таъсир эттирилган қоғоз, қипиқ ва бошқа ёнувчи материаллар ўз-ўзидан алангаланиб кетади. Қора тусли қўрғошин сульфид водород пероксид эритмаси таъсиридан оқ рангли қўрғошин сульфатга айланади:



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 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 таъсиридан қайтарилади:



Учинчи мисол тариқасида водород пероксид билан хлорли оҳак орасида борадиган реакцияни келтираемиз:



Химия 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, илак, жун, пўстлоқ, мўйна, пат ва бошқа материалларни оқартиришда ҳам водород пероксиднинг эритмалари қўлланилади. Водород пероксиднинг бу қадар кўп ишлатилишига сабаб шуки, у бўёқни емиради-ю, толанинг ўзига зарар етказмайди. Водород пероксид оксидловчи бўлгани сабабли ундан қурғошин оқ бўёқ билан ишланган, кейин қорайиб қолган эски суратларни қайтадан ўз ҳолига келтириш учун ҳам фойдаланилади.

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

Перокса кислоталар. 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:



Перокса боғлар фақат металлларда эмас, балки металлмас бирикмаларида ҳам учрайди; масалан Cl_2O_8 нинг тузилиши $O_3Cl-O-O-ClO_3$ дир.

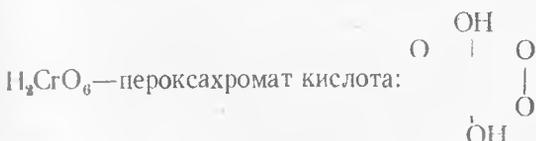
Водород пероксиднинг водород атомлари кислоталарнинг водородли қолдиқларига алмашинганида перокса кислоталар келиб чиқади. Масалан, агар H_2O_2 даги бир водород атоми сульфат кислотанинг водородли қолдиғи HSO_3^- га алмашинса, Каро кислота деб аталадиган пероксакислота H_2SO_5 келиб чиқади:



Агар H_2O_2 даги иккала водород атоми HSO_3^- га алмашинса, у ҳолда пероксасульфат кислота $H_2S_2O_8$ олинади:



Пероксакислоталар ва уларнинг тузлари химия лабораторияларда кучли оксидловчилар сифатида ишлатилади.



Пероксакислоталарнинг тузилиши ҳақидаги назрия Бриташвили томовидан таклиф қилинган.

138- §. Олтингургурт. $Z=16$, атом оғирлиги 32,064; атомнинг электрон конфигурацияси $KL3s^23p^4$; табиий изотопларининг масса сонлари: 32; 33; 34, 36.

Олтингургурт қадимдан маълум элемент.

Табиатда учраши. Жуфт тартиб номерли элементлар тоқ тартиб номерли элементларга қараганда Ер қобиғида кўпроқ тарқалган бўлади. Ер қобиғида барча жуфт номерли элементлар оғирлик жиҳатидан 86,3% ни ташкил этади. Олтингургурт жуфт номерли элемент, лекин шунга қарамай унинг Ер қобиғидаги миқдори баъзи тоқ номерли элементлар, масалан, фосфор миқдоридан камроқ, олтингургуртнинг Ер қобиғидаги оғирлик миқдори 0,05% ни (атом протенти 0,03% ни) ташкил этади.

Олтингургурт табиатда эркин(туғма олтингургурт) ҳолида ва бирикмалар (сульфидлар ва сульфатлар) ҳолида учрайди. Энг муҳим сульфид рудалар (уларнинг кўринишларига қараб) колчеданлар ва металл ялтироқлар номин билан юритилади. Булар қаторига темир колчедани FeS_2 (буни пирит ва олтингургурт колчедани деб ҳам юритилади), рух ялтироғи ZnS , кўргошин ялтироғи PbS , мис колчедани $CuFeS_2$, мис ялтироғи (Cu_2S) киради. Ер юзининг кўп жойида (Италия, Португалия, СССР, Норвегия ва бошқа жойларда) учрайдиган пирит FeS_2 техникада сульфат кислотани чиқариш учун катта аҳамиятга эга.

Металл сульфатлар туз уюмларни ҳосил қилади; баъзилари денгиз сувида эриган ҳолатда бўлади. Олтингургурт бирикмалари нефть конларида ва шифобахш сувларда ҳам учрайди. Энг муҳим сульфатлар қаторига гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангидрит $CaSO_4$, ачиқ туз $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, кизерит $MgSO_4 \cdot H_2O$, оғир шпат $BaSO_4$, целестин $SrSO_4$ ва глаубер тузи $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ киради. Органик оламда олтингургурт ўсимлик ва ҳайвон оқсили таркибида бўлади. У углерод, кистород, водород, азот ва фосфор каби ҳаёт учун энг зарур элементлардан биридир. Тошкўмир таркибида 1,5% га қадар олтингургурт бўлади.

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

Олтингургуртнинг олиниши. Олтингургуртни табиий манбалардан олишда унинг қандай ҳолатда эканлигини, конни қўршаб олган шароит ҳиссбга олинади. Агар кон у қадар чуқур бўлмаса, олтингургурт худди тош кўмир каби шахта усулда қазиб чиқарилади. Кўпинча туғма олтингургуртга ҳар хил тоғ жинслари, гипс ва тупроқ аралашган бўлади. Шу сабабли аввал уни суюқлантириб кўшимчалардан қисман тозаланади. Италияда арзон кўмир камлигидан, олтингургуртни суюқлантиришда унинг бир қисми ёндирилади.

Олтингургуртни янада яхшироқ тозалаш учун уни махсус печ ва реторталарда қиздирилади ва унинг буғлари печ ёнидаги катта хоналарга бориб бу ерда совийди ва $110^{\circ}C$ дан паст температурада

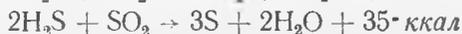
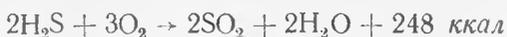
тариқ тусли майин кукун—олтингугурт гули кўринишида деворларга ўтириб қолади.

Таёқчасимон олтингугурт олиш учун тоза суюқ олтингугурт махсус қолипларда совутилади.

СССР да олтингугуртни тозалашда ўта иситилган (120 С ли) сув буғи иссиқлигидан фойдаланилади. Тозалаш иши махсус автоклавларда амалга оширилади.

АҚШ да олтингугурт Г. Фраш усулига мувофиқ, чуқурликка ўта иситилган 160—170 С ли сув буғи юбориб олтингугуртни ер остида суюқлантирилади-да, сиқилган ҳаво кучи билан суюқ олтингугурт ер сиртига ҳайдаб чиқарилади.

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



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

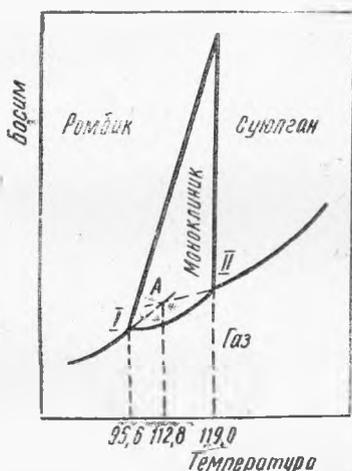
Табиатда учрайдиган ромбик олтингугуртнинг солиштирма оғирлиги 2,07, суюқланиш температураси 112,8°C. Ромбик олтингугурт 95,5°C дан паст температуралардагина барқарор бўлади, 95,5°C дан юқорида моноклиник олтингугурт барқарордир. Моноклиник олтингугурт призма шаклидаги тиниқ кристалллардан иборат бўлиб, унинг солиштирма оғирлиги 1,96 г/см³, суюқланиш температураси 119,3 С. Ромбик олтингугуртни, масалан, 100 С да узоқ вақт тутиб турилса, у моноклиник олтингугуртга айланади. 95,5°C да моноклиник олтингугурт билан ромбик олтингугурт мувозанат ҳолатида бўлади:



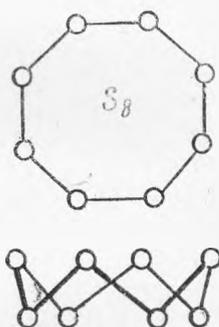
Бу температура ромбик ва моноклиник олтингугуртларнинг бир-бирига айланиш температурасидир. Ромбик олтингугурт моноклиник олтингугуртга айланганида унинг ҳажми ортади. Агар мувозанат ҳолатида турган олтингугуртга босим таъсир эттирилса, Ле-Шателье принципига мувофиқ модификацияларнинг бир-бирига айланиш температураси кўтарилади. Босим 1 атм оширилганда модификацияларнинг бир-бирига айланиш температураси 0,05° кўтарилади.

Олтингугурт ҳолатларини турли босим ва турли температураларда ўрганиш натижасида олтингугуртнинг ҳолат диаграммаси (39-расм) тузилган. Бу диаграммада абсциссалар ўқига температура ва ординаталар ўқига буғ босими қўйилган. Олтингугуртнинг ҳолат диаграммаси тўрт соҳадан иборат: ромбик олтингугурт соҳаси (диаграмманинг уст томонидаги чап қисми); моно-

клинни колтингугурт соҳаси (диаграмманинг ўрта қисми). Суюқ олтингугурт соҳаси (диаграмманинг ўнг томони) ва газ ҳолатдаги олтингугурт соҳаси. Диаграммадаги I-нуқта ромбик, олтингугуртнинг моноклиник олтингугуртга ўтиш нуқтасини кўрсатади. А—нуқта $112,8^{\circ}\text{C}$ га мувофиқ келади; II-нуқта эса $119,3^{\circ}$ га тўғри келади.



39- расм. Олтингугуртнинг ҳолат диаграммаси



40- расм. S_8 молекуласининг тузилиш схемаси

α -S нинг β -S га ва аксинча β -S нинг α -S га айланиш процеслари энантроп ўзгаришлар учун мисол бўла олади. Энантроп ўзгаришлар деб шундай аллотропик ўзгаришларга айтиладики, бу ўзгаришларда элементнинг бир модификациядан иккинчи модификацияга ўтиш температураси иккала модификациянинг суюқланиш температурасидан паст бўлади.

Ромбик ва қисман моноклиник олтингугурт саккиз бурчакли ҳалқасимон S_8 молекулалардан тузилган (40- расм). Ҳар қайси бурчак $107,5^{\circ}$ га тенг; S—S боғланиш масофаси $2,04 \text{ \AA}$.

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

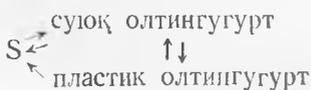
Олтингугуртни тез қиздирилса, у $112,8^{\circ}\text{C}$ да суюқланади ва унинг ҳажми тахминан 15% катталашади. Олтингугурт ўзининг суюқланиш температурасида сариқ тусли ҳаракатчан суюқлик S_{λ} дир. Агар суюқ олтингугуртнинг қиздирилиши давом этаверса, 160°C га етганда у қўнғир тусга ўтиб, қовушоқ бўлиб қолади (S_{ρ}), чунки 160°C га борганда саккиз бурчакли ёпиқ занжирлар узилиб, уларнинг ўрнини очиқ занжирлар эгаллай бошлайди. Очиқ занжирларнинг чеккаларидаги атомлар ёруғлик нуруни яхши ютади; шу сабабли сариқ ранг қўн-

бир тусга ўтади; узун очиқ занжирлар бир-бири билан чаплашиб кетди; шунинг учун суюқ олтингурутнинг қовушоқлиги ортади.

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

Олтингурут буғи 448°C дан бир оз юқори температураларда асосан S_8 , қисман S_6 молекулаларидан иборат. Температура кўтарилганида 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 250°C гача қиздирилган суюқ олтингурутни совуқ сувга алдариб, олтингурутнинг беқарор модификацияси «пластик олтингурут» ҳосил бўлади; у худди резина каби чўзилади; у толасимон тузилишга эга; «пластик олтингурут» CS_2 да оз эрийди. Унинг солиштирма оғирлиги 1,92. Уни ўта совитилган суюқлик деб қарамоқ ҳам мумкин. Пластик олтингурут аста-секин ромбик олтингурутга айланади; схематик равишда бу ҳодисаларни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



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

Олтингурут сувда жуда оз эрийди; лекин органик эритувчиларда, масалан, CS_2 да толуолда, олтингурутнинг турли модификациялари турлича эрийди.

Агар толуолда эриган олтингурут 95,6°C дан юқорироқ температурада кристалланса, моноклиник олтингурут кристаллари ажралиб чиқади.

Олтингурут яна коллоид ҳолатда ҳам бўла олади. Масалан, агар олтингурутнинг спиртдаги эритмаси сувга қуйилса, коллоид олтингурут ҳосил бўлади. Коллоид олтингурут асосан аморф олтингурутдан иборат.

Аморф олтингурут температура оширилганида кристаллик олтингурутга айланади. Бу процесс қайтмас процесслар жумласига киради. Коллоид олтингурут олиш учун олтингурутнинг химиявий реакциялар натижасида сувдаги эритмаларда чуқишидан фойдаланиш ҳам мумкин, масалан:



Бу реакция натижасида олтингурутнинг ниҳоятда майда суспензияси ҳосил бўлади.

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

Олтингургуртнинг нисбий электроманфийлиги 2,5. Олтингургурт инерт газлардан ва Pt, Au лардан ташқари, деярли барча элементлар билан бирикмалар ҳосил қилади. +2, +4, +6 ва -2 валентли бўлади. Бу $3d$ -орбиталлар борлиги билан тушунтирилади, чунки олтингургуртнинг гибридланиш схемасига мувофиқ:

Икки валентли ҳолат $3s^2 3p^4 3d$ гибридланганда S , тўрт валентли ҳолат $3s^2 3p^3 3d^1$ га ва олти валентли ҳолат $3s^1 3p^3 3d^2$ га ўтиши мумкин.

Икки валентли (-2) олтингургуртнинг бирикмалари кўп бўлиши билан бирга олти валентли олтингургурт бирикмалари ҳам кўпдир.

Лекин олтингургуртнинг реакцион қобилияти одатдаги температурада у қадар юқори эмас; унинг ҳавода алангаланиш температураси 250°C га яқин. Уй температурасида у ишқорий металллар билан, мис, кумуш ва симоб билан реакцияга киришади. Олтингургурт хлор билан реакцияга киришиш учун уни суюқлапиш температурасига қадар қиздириш керак. Водород билан олтингургурт бирикиши учун анча юқори температура талаб қилинади.

Агар олтингургуртнинг CS_2 даги эритмасига мис кукуни ташланса, қора тусли мис сульфид CS_2 ҳосил бўлади; иссиқлик чиқади. Олтингургурт буғига мис сим киритилса, симнинг усти мис (I)-сульфид Cu_2S билан қопланиб қолади. Агар олтингургурт билан симобни ҳовончада, эзғиланса, қора тусли симоб сульфид HgS ҳосил бўлади. Олтингургурт ишқорий металллар билан аралаштирилганда портлаш юз беради. Олтингургурт билан темир аралашмасининг бирор жойи қиздирилса:



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

Олтингургурт ишқорлар билан қиздирилганида қуйидаги реакция рўй беради:



Ҳосил бўлган суюқдик қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашишда ишлатилади.

Олтингургурт сода билан қиздирилиб суюқлантирилгандан кейин сувга қорилса «олтингургурт жигари» номли аралашма ҳосил бўлади. Бу аралашма кўн саноатида теридан жунини тўкиш учун қўлланилади.

Олтингургуртнинг ишлатилиши. Олтингургурт ва унинг табиий бирикмалари сульфат кислота ва бошқа моддалар (масалан CS_2) ишлаб чиқаришда хом ашё ҳисобланади.

Олтингургурт жуда кўп миқдорда табиий каучукни вулканлашда қўлланилади. Вулканлаш процессининг моҳияти шундаки, каучук ҳа-восиз жойда олтингургурт ва бошқа моддалар иштирокида қиздири-

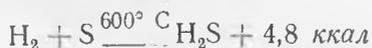
лади; шу вақтда каучук молекулалари $\begin{array}{c} | & & | \\ -C-S-C- \\ | & & | \end{array}$ типдаги боғ-ланишлар («кўприклар») воситасида ўзаро боғланади (гўё «тикилади»). Шундай қилиб, каучукдан резина ҳосил бўлади.

Вулканизация 100—150°C да олиб боради. Олтингургуртнинг оз ёки кўп қушилишига қараб «майин» ёки «қаттиқ» маҳсулот (масалан, қаттиқ эбонит) ҳосил бўлади.

Олтингургурт «қора порох» тайёрлашда, фейерверклар ишлашда, медицина, қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашишда ҳам ишлатилади.

139-§. Водород сульфид. Табиатда водород сульфид баъзи шифобахш минерал сув манбаларида (Мацеста, Пятигорск) ва оз миқдорда вулкан газлар таркибида учрайди. Жуда кўп жойлардан водород сульфид чиқиб туради, лекин у тезда оксидланиб олтингургуртга айланиб кетади.

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



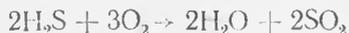
Лабораторияда H_2S олиш учун металлларнинг сульфидларига HCl ёки H_2SO_4 нинг суюлтирилган эритмалари таъсир эттирилади:



Водород сульфид одатда Кипп аппаратида олинади.

Водород сульфид—рангсиз, жуда заҳарли газ. Унинг ҳиди худди палағда тухумнинг ҳидига ўхшайди. Унинг музлаш температураси—83,6°C, H_2S газни—60,75° да суюқликка ўтади. Суюқ ҳолатдаги H_2S амалда электр токини ўтказмайди.

Қаттиқ қиздирганда H_2S водород ва олтингургуртга ажралади. H_2S ҳавода ёнади:



Агар ҳавода ёниб турган H_2S алаңгаси совуқ сиртга тугтилса, ёниш натижасида ҳосил бўлаётган олтингургурт идиш деворига ўтиради:

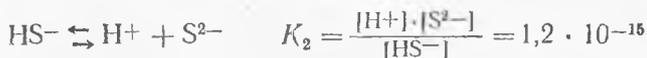
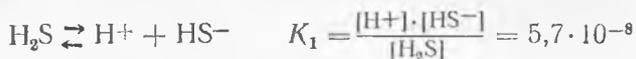


H_2S кучли қайтарувчи.

Водород сульфид молекуласининг тузилиши худди сув молекуласи тузилишига ўхшайди. фақат $H-S-H$ бурчаги 92°20' га тенг (сувда эса $H-O-H$ бурчаги 105° дир); SH масофасининг узунлиги 1,33 Å. Водород сульфид молекуласининг (суюқ ҳолатда) диполь моменти 0,93 дебай; диэлектрик константаси 5,2 дир.

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

Сульфид кислота икки негизли кислотадир:



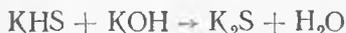
Умумий диссоциланиш константаси $K = K_1 \times K_2 = 6,8 \cdot 10^{-23}$

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

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



Эритмага ишқор яна қўшилганда (яъни ишқор мўл бўлганида) кáliй сульфид ҳосил бўлади:



Натрий сульфид натрий сульфатни кўмир ёрдамида қайтариш йўли билан олинади:



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

Аммоний гидроксид эритмасига H_2S юбориш орқали аммоний гидросульфид NH_4HS ҳосил қилинади. Бу модда ҳатто 0°C да ва 350 мм симоб устуни босимида-ёқ қуйидагича парчаланади:



Кристаллик аммоний сульфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ фақат паст температуралардагина ҳосил қилина олади. Лабораторияларда қўлланиладиган аммоний сульфид эритмаси NH_4HS ва NH_3 нинг эквимолекуляр аралашмаларидан иборат.

Ишқорий ва ишқорий-ер металллар сульфидларининг сувдаги аралашмалари беқарор бўлади, чунки бу сульфидлар ҳавода осонлик билан олтингугуртга қадар оксидланади. Ҳосил бўлган олтингугурт эса осонгина металл сульфид эритмасида эриб полисульфидларни беради. Масалан, Na_2S эритмасидан $\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ таркибли натрий полисульфид ҳосил бўлади:



Оғир металлларнинг сульфидлари, масалан HgS , PbS , Sb_2S_3 , CuS , CdS , ZnS , MnS , NiS ва ҳоказолар ўзларига хос рангга эга бўлиб, сувда ёмон эрийди. Ана шу сабабли катионларни бир-биридан аж-

ратинида бундай сульфидлар ҳосил бўлишиндан фойдаланилади, чунки уларнинг баъзилари суюлтирилган HCl эритмасида эрийди, баъзилари сувда ҳам, суюлтирилган HCl эритмасида ҳам эримайди.

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

Шунинг учун катионлар аралашмасига аввал кислотали муҳитда H₂S, сўнгра кучсиз ишқорий муҳитда H₂S юбориш йўли билан катионларни бир-биридан ажратиш қулай.

Баъзи металлларнинг сульфидлари тўлиқ гидролизга учрайди. Масалан, хром сульфид Cr₂S₃ сувда қуйидагича гидролизланади:



Асосли сульфидлар кислотали ва амфотер сульфидлар билан ўзаро таъсирлашиб комплекс бирикмалар ҳосил қилади;



190-§. Олтингургуртнинг кислородли бирикмалари. Олтингургуртнинг учта кислородли бирикмаси олинган. Булар SO, SO₂ ва SO₃

Сульфит ангидрид SO₂ ҳавода олтингургурт ёндирилганда ҳосил бўлади.



Сульфит ангидрид SO₂ рангсиз, ўткир ҳидли заҳарли газ. Унинг критик температураси жуда юқори (+157°C) бўлгани учун уни босим остида суюқликка айлантириш мумкин. Суюқ SO₂ бир атмосфера босимида -10°C да қайнайди ва -72,5°C да қотади. SO₂ кучли қайтарувчидир. У ҳатто нитрат кислотани ҳам қайтаради.



Суюқ SO₂ бугланганда иссиқлик ютилади (атроф -50°C гача совийди). Шунинг учун суюқ SO₂ совутувчи установкаларда қўлланилади. Суюқ SO₂ нинг диэлектрик константаси ε = 20 га тенг. У баъзи моддалар учун эритувчи сифатида ишлатилади. SO₂ да S атоми sp² гибридланади.

Сульфит ангидрид оқартувчи ва дезинфекцияловчи восита сифатида, консерва саноатида ва асосан сульфат кислота ишлаб чиқаришида ишлатилади. SO₂ ўсимликлар ўсишига зарар кўрсатади; ўсимликдаги хлорофилл моддасини парчалайди.

141-§. Сульфат ангидрид. Олтингургурт ёндирилганда асосан сульфит ангидрид ҳосил бўлади, шу билан бир қаторда SO₂ нинг жуда оз қисми оксидланиш натижасида 4% чамаси SO₃ ҳам ҳосил бўлади.



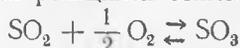
Сульфит ангидриднинг кислород билан бирикиш реакцияси тезлиги 400° да ҳам жуда кичик, қийматга эга. Бу реакцияни тезлаш-

тириш учун катализатор (платиналанган асбест, ванадий (V)-оксид V_2O_5) қўлланилади. Бу реакциянинг мувозанат константаси:

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

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

SO_3 нинг ҳосил бўлиш реакцияси тенгламасини



шаклида ёзиб мувозанат константасини парциал босимлар билан ифодаласак:

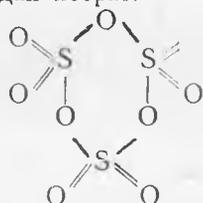
$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}} \quad \text{ёки} \quad \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2}} = K_p \cdot \sqrt{P_{O_2}}$$

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

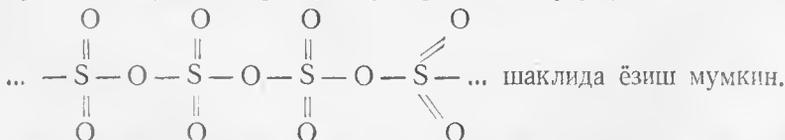
Юқоридаги ифодадан, SO_3 парциал босимининг SO_2 парциал босимига нисбати, яъни реакциянинг унумини ифодаловчи қиймат кислороднинг парциал босими квадрат илдизига пропорционал эканлигини қўраимиз.

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

Сульфат ангидрид буг ҳолатидагина SO_3 таркибига эга. Суюк ва қаттиқ ҳолатда эса полимерланган ҳолатга эга бўлади. SO_3 буглари конденсатланганида $44,8^\circ$ С да қайнайдиган суюқлик ҳосил бўлади. Уни $16,8^\circ$ С га қадар совутилганда қотиб муз каби тиниқ жисмга айланади. Бу—музсимон сульфат ангидрид (ёки γ - SO_3) бўлиб, унинг солиштирма оғирлиги $1,995 \text{ г/см}^3$. У циклик тузилишга эга бўлган тримерлардан иборат:



Қаттиқ ҳолатдаги сульфат ангидриднинг умумий формуласи $(SO_3)_n$. Музсимон сульфат ангидрид узоқ вақт турганда аста-секин асбестсимон шаклга ўтади. Асбестсимон сульфат ангидрид ипак каби ялтироқ толалардан иборат β - SO_3 дир. Унинг формуласини...



Асбестсимон сульфат ангидрид толалари турли узунликда бўлади. У аморф модда бўлгани учун аниқ суюқланиш температу-

миқдориға боғлиқ бўлади. 41-расмда $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ системасининг фазалар диаграммаси келтирилган. Абсциссалар ўқига SO_3 нинг процент миқдори ва ординаталар ўқига музлаш температуралари қўйилган.

Диаграммадаги максимум чизиқлари сульфат кислота гидратларининг суюқланиш температураларини кўрсатади. Масалан, моногидрат, яъни $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, +10,38°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°C да қайнайди.

$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —36,7°C да (парчланиш билан) суюқланади.

$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ эса —25°C да суюқланади. Концентрланган сульфат кислотанинг солиштирма оғирлиги $d = 1,84 \text{ г/см}^3$. У сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади.

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

Сульфат кислота кучли кислоталардан ҳисобланади. У икки негизли. Лекин унинг биринчи босқич диссоциацияси қарийб 100% га яқин; иккинчи босқич диссоциация константаси эса

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

га тенг; бинобарин, сульфат кислота ўзининг иккинчи босқич диссоциация константига кўра ўртача кучдаги электролитдир. У нормал сульфатлар ва гидросульфатлар ҳосил қилади. Таркибида 93% дан ортиқ H_2SO_4 бўлган сульфат кислота эритмасини чўян идишда сақлаш ва ташиш мумкин. Сульфат кислотанинг суюқроқ эритмалари қўроғошин идишларда сақланади. Суюлтирилган сульфат кислота одатдаги температурада темир билан реакцияга киришади.

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

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

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

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

XX асрнинг 20-йилларига қадар СССР да нитроза усули қўроғошин камераларда амалга оширилиб келди. Эндиликда бу усул

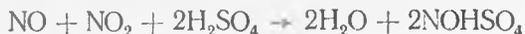
билан кислота олиш махсус минораларда олиб борилади. Шу сабабли бу усул минора усули номи билан юритилади. Бу усулда камераларда ва барча минораларда газ фазада



реакция боради. Камераларда, Гловер минорасида суюқ фаза билан газ фаза чегарасида:



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



реакцияси содир бўлиб, оралиқ маҳсулот-нитрозил сульфат кислота NOHSO_4 ҳосил бўлади.

Гловер минорасида ва камераларда суюқ фазада:



реакциялар содир бўлиб бунинг натижасида қарийб 80% ли сульфат кислота ҳосил бўлади.

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

143-§. Тиосульфат кислота. Водород сульфид билан сульфат ангидрид -78°C да реакцияга киритилса, сувсиз 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 парчаланиб кетади:



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 эритмасини олтингургурт кукунлари билан 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 сувдаги эритмадан $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ шаклида кристалланади.

Техникада хлорли моддалар таъсирида оқартирилган мэталарни 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 қўлланилиши қўйидаги реакцияга асосланган:



Натижада фотопластинкада ортиб қолган кумуш бромид ювилиб кетади.

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



Реакция вақтида NaI билан бирга натрий тетратионат $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ҳосил бўлади. Сувда яхши эрувчан бу тузнинг тузилиш формуласини $\text{Na}-\text{O}_3\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{SO}_3-\text{Na}$ шаклида ёзиш мумкин. Полиатионат кислоталарининг умумий формуласи $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ шаклида ифодаланади (бу ерда $x = 3; 4; 5; 6; 7; \text{to } 10$ гача).

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

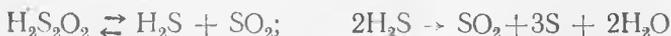
Олтингурутнинг барча кислородли бирикмалари ва уларнинг характерли хоссалари 19-жадвалда келтирилган.

19-жадвал

Олтингурутнинг кислородли бирикмалари.

Формуласи	Олтингурутнинг оксидланиш даражаси	Агрегат ҳолати	Ранги	Суюқланиш температураси	Қайнаш температураси
S_2O	+1	газсимон	қовоқ рангли	—	—
(SO)	+2	—»—	қовоқ ранг	—	—
S_2O_3	+3	қаттиқ	зангори	—	—
SO_3	+4	газсимон	рангсиз	-72,5	-10,0
SO_3	+6	қаттиқ	рангсиз	16,8	44,8

144-§. Олтингурутнинг галогенид ва оксигологенидлари. Олтингурутнинг энг кўп тарқалган галогенли бирикмалари унинг хлорли бирикмалари S_2Cl_2 , SCl_2 , SCl_4 ҳисобланади. Олтингурут монохлорид S_2Cl_2 суюқлантирилган олтингурут устидан қуруқ хлор ўтказиш йўли билан ҳосил қилинади. S_2Cl_2 қовоқ рангли ва ёқимсиз ҳидли суюқлик, унинг (0° даги) солиштирма оғирлиги $1,709 \text{ г/см}^3$; у сув таъсирдан парчланади; бу вақтда қўйидаги реакциялар содир бўлади:



S_2Cl_2 ўзида олтингурутни эритади. Шу сабабли бу модда каучукни вулканлашда ишлатилади. Шунингдек, S_2Cl_2 проф. И. А. Глухов

усули бўйича d —элементлар (Ti, Mo, W, V ва ҳоказоларнинг) рудаларини паст температураларда хлорли бирикмаларга айлантиришда ҳам ишлатилади.

Олтингургурт дихлорид SCl_2 —қизил тусли суюқлик бўлиб унинг солиштирма оғирлиги 15°C да $1,662 \text{ г/см}^3$, музлаш температураси— 80°C , қайнаш температураси $+59^\circ\text{C}$. Олтингургурт тетрахлорид SCl_4 —суюқлик; унинг музлаш температураси— 30°C га тенг.

Олтингургуртнинг фтор билан бешта бирикмаси олинган: S_2F_2 ; SF_2 ; SF_4 ; SF_6 ; S_2F_{10} .

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

Олтингургуртнинг фторли бирикмалари ичида олтингургурт гексафторид SF_6 юқори кучланиш билан ишлайдиган электр қурилмаларда газсимон изолятор сифатида ишлатилади. У кислородда ҳам, водородда ҳам ёнмайди; у ҳидсиз модда бўлиб заҳарли ҳам эмас. Олтингургурт гексафторид олтингургуртнинг фтор билан бевосита бирикишидан ҳосил бўлади.

Олтингургурт тетрафторид SF_4 турли моддаларни фторлашда фторловчи агент 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.

Олтингургурт тетрафториднинг олиниш реакцияси:



Олтингургурт бром билан фақат биргина бирикма—олтингургурт монобромид S_2Br_2 ни ҳосил қилади. S_2Br_2 қўнғир тусли суюқлик, унинг 20°C даги солиштирма оғирлиги $2,635 \text{ г/см}^3$, музлаш температураси — 46°C .

Олтингургуртнинг еттита оксигалогенидлари маълум. Булардан фақат оксихлоридларини кўриб чиқамиз.

1. SOCl_2 — тионилхлорид, рангсиз суюқлик $78,8^\circ\text{C}$ да қайнайди ва— $104,5^\circ\text{C}$ да музлайди; 0°C даги солиштирма оғирлиги $1,656 \text{ г/см}^3$. Бу модда қуруқ PCl_5 билан SO_2 нинг ўзаро таъсири реакцияси натижасида олинади:



тионил хлорид органик моддаларни хлорлашда ишлатилади.

2. SO_2Cl_2 — сульфурил хлорид, рангсиз суюқлик, $69,3^\circ\text{C}$ да қайнайди, — $54,1^\circ\text{C}$ да музлайди, унинг 0°C даги солиштирма оғирлиги $1,708 \text{ г/см}^3$.

SO_2Cl_2 да олтингургуртнинг оксидланиш даражаси 4+га тенг, Сульфурил хлорид сульфит ангидридга хлор таъсир этишидан ҳосил бўлади:



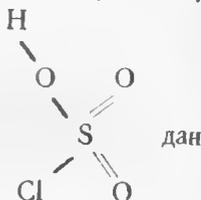
Сульфурил хлорид нам ҳавода тутайдиган суюқлик; у сув таъсирдан парчаланadi;



Лекин бу реакция қайтар реакция эмас.

3. HSO_3Cl — хлорсульфон кислота, рангсиз суюқлик бўлиб унинг 0° даги солиштирма оғирлиги 1,784 г/см³; +152°С да қайнайди;

— 80°С да музлайди. Унинг тузилиш формуласи:



ибрат.

Хлорсульфон кислота SO_3 билан HCl нинг бевосита бирикишидан ҳосил бўлади:



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



Хлорсульфон кислота органик синтезда қўлланилади.

145-§. Олтингургуртнинг азотли бирикмалари. Олтингургурт азот билан бир неча бирикма ҳосил қилади. Уларнинг таркиби $(\text{SN})_n$; S_4N_4 , S_{16}N_2 формулалар билан ифодаланади. S_4N_4 суюқ ҳолатдаги олтингургуртнинг аммиак билан ўзаро таъсирдан ҳосил бўлади:



Олтингургурт тетранитрид сариқ кристалл модда; у +178° да суюқланади. Углерод сульфидда эрийди.

S_4N_4 эндотермик модда бўлганлиги учун қиздирганда портлайди:

146-§. Селен. $Z=34$; атом оғирлиги 76,96; табиий изотопларнинг масса сонлари: 74; 76; 77; 78; 80; 82. Электрон конфигурацияси: $\text{KLM}_{45}24p^4$

Табиатда тарқалиши. Селен табиатда металллар билан бириккан ҳолатда (селенидлар ҳолида) сульфидлар билан биргаликда учрайди, чунки айни металлнинг селениди унинг сульфиди билан изоморфдир. Масалан, селенидлар темир колчедани FeS_2 , мис колчедани CuFeS_2 ва рух колчедани ZnS рудаларига аралашган бўлади. Бу минераллар куйдирилганда селен SeO_2 ҳолида рудадан чиқиб, SO_2 билан бирга чанг камерага ўтади ва қаттиқ жисм бўлгани учун

шу ерда ўтириб 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 процессида қўргошин камераларнинг балчиқларига ўтади.

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

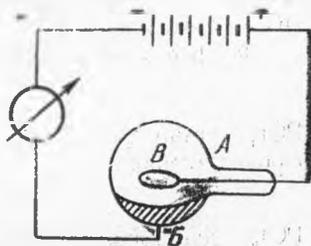
Селенни дастлаб 1817 йили «қўргошин камера балчиғидан» Берцелиус тошан.

Олиниши. Селен сульфат кислота ишлаб чиқариш заводининг чанг камерасида тугилиб қолган моддалардан ва қўргошин камераларнинг балчиқларидан ажратиб олинади. Бунинг учун бу моддаларга концентранган иссиқ 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 қайтариледи.

Ҳосил бўлган селен қизил тусли чўкма ҳолида идиш тагига йиғилади.

Физикавий хоссалари. Селен ҳам худди олтингугурт каби бир неча модификация ҳосил қилади: унинг иккита қизил тусли металлмас модификацияси ва битта кул ранг тусли металлсимон модификацияси бор. Металлмас модификациялар метастабил бўлгани ҳолда, металлсимон модификация барқарордир.

Суоқлантирилган селенни тез совитиш натижасида қизғиш-жигар ранг тусли ялтироқ селен олинади; буни эзиш (ҳовончада янчиш) орқали қизил тусли селен кукуни ҳосил қилинади. Селеннинг сувда эрийдиган бирикмаларини қайтариш ёки селен буғларини тез совитиш натижасида говак 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°C да узоқ вақт қиздирилса, бу селен ўзидан кўп иссиқлик чиқариб кул ранг тусли кристалл ҳолатдаги металлсимон селенга айланади. Селеннинг бу модификацияси барқарордир; у ҳатто углерод (IV)-сульфидда ҳам жуда оз эрийди, ўзидан электр токини ўтказиши; лекин металлсимон селен қоронғида электр токини жуда кам ўтказиши. Агар селенга ёруғлик берилса, унинг электр ўтказувчанлиги ниҳоятда (бир неча минг марта) ортиб кетади; қоронғи жойда яна камаёди. Бу ҳодисага асосланиб селенли фотоэлементлар яратилган. 42-расмда селенли фотоэле-



42-расм. Селенли фотоэлемент

мент схемаси берилган. Селен ярим ўтказгич моддалардан ҳисобланади.

Қуйида металлмас ва металлсимон селенларнинг хоссалари таққосланган:

Металлмас қизил селен	Кул ранг металлсимон селен
<p>Аморф</p> <p>CS₂ да бир қадар эрийди</p> <p>Метастабил</p> <p>Зичлиги 4,47</p> <p>Электр ўтказмайди</p>	<p>Кристалл</p> <p>CS₂ да қарийб эрмайди</p> <p>Барқарор ($t_{\text{суюқ.}} = 220,2^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{қайн.}} = 680^{\circ}$)</p> <p>Зичлиги 4,8</p> <p>Электр ўтказувчанлиги ёруғлик берилганида ортади</p>

Селеннинг химиявий хоссалари. Селен ўзининг химиявий хоссалари жиҳатидан олтингугуртга ўхшайди. Одатдаги температурада селен ҳавода ўзгармайди. Селен, оксидловчи хоссаларга эга бўлган кислоталарда, масалан, нитрат кислотата эрийди. Хлорид кислота ва суюлтирилган сульфат кислота селенга таъсир қилмайди. Концентрланган сульфат кислота селен билан реакцияга киришганда яшил тусли Se SO₃ эритмаси ҳосил бўлади.

Ишқорлар билан селен қуйидагича реакцияга киришади:



Селен галогенлар билан ҳам реакцияга киришади. Селен бирикмалари жуда заҳарли.

Селен билан Na₂SO₃ нинг ўзаро таъсиридан Na₂SSeO₃ (яъни селеносульфат) ҳосил бўлади. Калий цианид билан селен орасида селеноцианид KCNSe ҳосил бўлади.

Водород билан селен бевосита бирикиб H₂Se ни беради:



Шунингдек, рух селенидга водород хлорид таъсир эттирилганда ҳам H₂Se ҳосил бўлади.

Водород селенид қўланса ҳидли, заҳарли рангсиз газ бўлиб, сувда яхши эрийди. H₂Se сувдаги эритмаларда водород сульфидга қаҳраганда кучлироқ диссоциланади.

Унинг H₂Se ⇌ HSe⁻ + H⁺ тенгламага мувофиқ диссоциация константаси K₁ = 1,9 · 10⁻⁴ га тенг. Бу кислотанинг тузлари — селенидлар ўз таркибларини ўзгартириб туради. Шў сабабли улар ярим ўтказгичлар қаторига киради.

Se²⁻ ионнинг радиуси катта (1,93 Å) бўлгани учун асосли ва кислотали хоссаларга эга бўлган селенидлар ўзаро комплекслар ҳосил қилмайди.

147-§. Теллур. $Z = 52$; атом оғирлиги 127, 60; табиий изотопларнинг масса сонлари 120; 122; 123; 124; 125; 126; 128; 130. Электрон конфигурацияси:



Теллур табиатда селенга нисбатан 80 марта кам учрайди. Ер қобиғида теллурнинг оғирлик миқдори 10^{-6} процентни ташкил қилади. Теллур кўпчилик ҳолларда олтингугурт ва селен бирикмаларига аралашган ҳолатда бўлади. Теллурнинг муҳим табиий бирикмалари кумуш теллурид (гессит) Ag_2Te ва олтин теллурид (сильванит) $AgAuTe_3$ 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 Te бўлиб, у табиий теллурнинг 34,5 процентини ташкил қилади.

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

Теллурнинг хоссалари. Теллур одатдаги шароитда икки аллотропик шаклда бўлади. Булардан бири кумушсимон оқ кристалл теллур (α -теллур), иккинчиси эса тўқ-кул ранг кукун ҳолатидаги (β -теллур). Шунини айтиш керакки, кукун ҳолатдаги теллур аморф модда бўлмай, у ҳам худди кристалл теллур каби гексагональ тuzилишга эга.

Теллурад кислота H_2TeO_3 га SO_2 , $SnCl_2$ ва бошқа моддалар таъсир эттирилганда кукун шаклидаги теллур ҳосил бўлади. Бу теллурни қиздириш йўли билан кристалл теллур олинади. $354^\circ C$ температурада β -теллур α -теллурга ва аксинча α -теллур β -теллурга айланади. Теллурнинг электр ўтказувчанлиги ёруғлик таъсиридан ўзгармайди (шу жиҳатдан у селендан фарқ қилади).

Теллур жуда мўрт модда бўлиб, ярим ўтказгич хоссалар намоён қилади.

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



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

H_2Te қўланса ҳидли газ; у — $1,8^\circ\text{C}$ да суоқланади ва — 48°C да қотади.

Водород теллурид эндотермик бирикма бўлгани учун беқарор модда; у ёруғлик ва нам таъсирида парчланади.

H_2Te нинг тузлари металл теллуридлар қимматбаҳо ярим ўтказгичлар ҳисобланади. Масалан, кўрғошин 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.

Теллурунинг кислородли бирикмалари. TeO_2 —рангсиз кристалл модда бўлиб, сувда жуда оз эрийди; бунда кислотали хоссага эга бўлган эритма ҳосил бўлади; бу кислота H_2TeO таркибга эга бўлиб, теллурид кислотата деб аталади. Теллурид кислота эркин ҳолатда олинган эмас; у ниҳоятда кучсиз кислота ҳисобланади.

Кучли оксидловчи моддалар (хромат кислота, перхлорат кислота) таъсирида теллуридан ортотеллуриат кислота H_6TeO_6 олиниши мумкин.

H_6TeO_6 сувда яхши эрийди. У жуда кучсиз кислоталардан биридир. Унинг олтиа водороди металлга алмашина олади; масалан, кумуш теллуриат Ag_6TeO_6 таркибга эга бўлади.

Теллуриат кислота 160° гача қиздирилса, H_2TeO_4 га айланади; 300° да эса, сувда эрмайдиган сариқ тусли TeO_3 га ўтади.

Теллурунинг галогенли бирикмалари TeF_6 , TeF_4 , Te_2F_{10} , TeCl_4 , TeBr_4 , TeJ_4 таркибга эга. Теллури хлорид TeCl_4 ишқорий металлларнинг хлоридлари билан комплекс тузлар (масалан, $\text{Cs}_2[\text{TeCl}_6]$) ҳосил қилади.

Селен ва теллурунинг ишлатилиши. Ҳар йили олинадиган селеннинг ярмиси ярим ўтказгичлар тайёрлаш саноати учун сарфланади. Селен ўзгарувчан токни доимий токка айлантирувчи асбобларда ишлатилади. Бу асбоблар жуда чидамли. Селен шиша ишлаб чиқаришга ҳам кетади. Шишага мингдан бир процент селен қўшилиши билан шишанинг ранги ўзгаради. Селен махсус пўлатлар тайёрлашда, каучукни вулканизацияда, баъзи органик моддалар олишда катализатор сифатида ҳам ишлатилади.

Ҳар йили ишлаб чиқариладиган теллурунинг миқдори 100 тоннага яқин бўлиб селен миқдоридан ун марта кам. У техникада селенга нисбатан камроқ қўлланилади. Агар кўрғошинга 0,05—0,1 процент теллури қўшилса, кўрғошиннинг механик ва коррозияга чидамли хossalари анча яхшиланади. Қалайли баббитларга озгина теллури қўшилганда, қотишманинг қаттиқлиги ва чидамлиги ортади. Теллурунинг ўзи ва теллуридлар ярим ўтказгичлар тайёрлашда, шунингдек, резина саноати ва шиша саноатида ҳам қўлланилади.

148- § Полоний. $Z = 84$; атом оғирлиги (210); электрон конфигурацияси $\text{KLMN } 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^4$.

VI гурппадаги асосий гурппача элементларининг энг кейингиси—радиоактив элемент полоний д.р. Бу элемент—радиоактив элементлар емирилишида ора-

лик маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Полоний дастлаб 1898 йили М. Қюрий ва П. Қюрий томонидан уран рудасида радиоактив элемент сифатида кашф этилди. Уран рудасининг 1 тоннасида полоний миқдори 0,1 мг чамасида бўлади. Полонийнинг ярим емирилиш даври 138,4 кунга тенг. Полонийда радиоактив ҳоссалар радидагига қараганда кучлироқ инфодаланган. Полоний суъний равишда куйидагича олинади:



Полонийни сувдаги эритмалардан электролиз йўли билан олишда уни кумун никель ва платина катодларга чуқтирилади, сўнгга вакуумда ҳайдаш орқали тоза полоний олинади.

Полоний ўзининг ҳоссалари билан бир томондан висмутга ва иккинчи томондан теллурга ўхшайди, лекин у металл ҳоссаларни кўпроқ намоен қилади.

Полонийнинг бериллий билан аралашмасидан нейтронлар манбаи сифатида фойдаланилади.

149-§. VI группанинг қўшимча (хром) группачаси. VI группанинг қўшимча группачасига хром, молибден, вольфрам киради.

Бу номларнинг келиб чиқиши шунга асосланганки, хромни дастлаб 1797 йили Вокелен Уралдан чиқадиган қизил буёқ модда PbCrO_4 таркибидан топган. «Хром» сўзи «рангли» демакдир. Шеелн 1778 йили «молибден ялтироғи» номи минералга нитрат кислота таъсир эттириб MoO_3 ни ҳосил қилган, лекин уни молибдат кислота деб атаган; Гельм 1782 йили MoO_3 ни кўмир билан қайтариб, молибден метални ажратиб олган. «Молибден» сўзи аслида «кўрғошин» демакдир, чунки қадимги юнонлар ва римлилар кўрғошин ялтироғини «молибден» деб аташган; 1781 йили Шеелн туңгстем минералига (CaWO_4) кислота таъсир эттириб WO_3 ни ҳосил қилган; 1783 йилда италян олимлари ака-ука Д. Эльхуярлар WO_3 ни кўмир билан қайтариб вольфрам метални олишади; «вольфрам» сўзи «бўри-шлак» маъносини беради, чунки ўша замонда вольфрамни металл рудаларидаги зарарли қўшимча деб уйлашган; у кашф этилгандан кейин 100 йил мобайнида ҳеч қаерда ишлатилмаган.

Уран ўз ҳоссалари жиҳатидан VI группанинг қўшимча группачаси элементларига ўхшайди; лекин уран 5f элемент бўлгани учун ҳозирги вақтда лантаноидлар оиласига киради.

Хром, молибден, вольфрам ва уран юқори температурада суюқланадиган оғир металллардан ҳисобланади. Бу уч элемент d— элементлар қаторига киради. Улар атомларининг электрон конфигурациялари қуйидагича ёзилади:



Хром, молибден, вольфрам ва урanning Ер қобиғидаги ўртача оғирлик процентлари қуйидагича:



Хром, молибден, вольфрам ва уран жуфт рақамли тартиб номерларга эга бўлгани сабабли, бу элементларда барқарор ⁵⁰ изотоплар

сони кўп бўлади. Хромнинг тўртта табиий изотопи бор: Cr (4,31 %);

⁵²Cr (83,76 %); ⁵³Cr (9,55 %); ⁵⁴Cr (2,38 %). Хромнинг радиоактив изотопларидан фақат Cr (ярим емирилиш даври 27,8 кун) амалий аҳамиятга эга.

Молибденнинг олтита табиий изотопи маълум: ^{92}Mo (15,86%); ^{94}Mo (9,12%); ^{95}Mo (15,70%); ^{96}Mo (16,50%); ^{97}Mo (9,45%); ^{98}Mo (23,75%); ^{99}Mo (9,62%). Молибденнинг сунъий радиоактив изотопларидан ^{100}Mo ва ^{100}Mo қўлланилади.

Вольфрамда табиий изотопларнинг сони бешта: ^{180}W (0,160%); ^{182}W (26,45%); ^{183}W (14,32%); ^{184}W (30,68%); ^{186}W (28,49%).

Унинг сунъий изотопларидан ^{181}W , ^{185}W ва ^{187}W радиоактив индикаторлар сифатида қўлланилади.

20-жадвал

VI группа қўшимча группачаси элементларининг баъзи хоссалари

Элемент	Атом оғирлиги	Солиштирма оғирлиги	Суюқла-ниш нуқ-таси	Атом радиуси	Ионланиш потен-циаллари
Хром	51,996	7,19	1875°	1,28 Å	6,76; 16,49; 40,45; 51,73;
Молибден	95,94	10,22	2622	1,36 Å	7,10; 16,15; 27,13; 40,53; 55,60; 71,70
Вольфрам	183,85	19,30	3410	1,41	7,98; 24,08; 35,36 э. в..

150-§. Хром. Хром рудаларидан энг муҳими хромли темиртош (хромит, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$) бўлиб, унинг таркибида 15% дан 40% гача хром бўлади. Хромнинг табиатда озроқ тарқалган рудаси крокоит PbCrO_4 Уралда учрайди. Бу руда ҳам хром олишда катта аҳамиятга эга.

Хромнинг олиниши. Хромли темиртошни қайтариш йўли билан феррохром ҳосил қилинади:

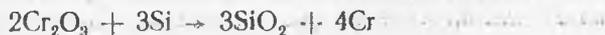


Феррохром хромнинг темирдаги эритмаси бўлиб, унинг таркибида 60—65% хром ва 4—6% углерод бўлади.

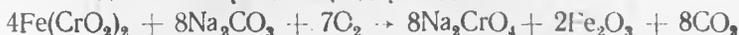
Эркин хром ҳосил қилиш учун хром (III)-оксид алюминий билан қайтариледи:



Бу усулда олинган хром тоза бўлмай, унга озроқ алюминий ара-лашиб қолади. Шу сабабли тоза хром олиш учун хром (III)-оксид кремний билан қайтариледи;



Лекин бу реакция қиздирилганда боради. Бу реакциялар учун керакли хром (III)-оксид хромитдан олинади; бунинг учун аввал хромитни сода билан ҳавода қиздирилади:



Ҳосил бўлган аралашмани сувда эритиб Na_2CrO_4 эритмага ўтказилади. Сўнгра бу эритмага кислота қўшиб натрий дихромат $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ҳосил қилинади.

Натрий дихроматни кўмир ёки бошқа моддалар ёрдамида қайтариш йўли билан техникада хром (III)-оксид олинади:



Электролиз йўли билан тоза хром олиш учун дихроматларнинг эритмалари электролиз қилинади. Хром катодда ажралиб чиқади. Бунда хром билан бирга водород ҳам ҳосил бўлади. Электролиз натижасида ҳосил қилинган хромни вакуумда қайта суюқлантириб, тоза хром тайёрланади. Хром турли хил қотишмалар учун ишлатилмоқда; хром билан мис, хром билан никель, хром билан титан қотиштирилади. Бундай қотишмалар ҳосил қилиш учун феррохром ярамайди, чунки унинг таркибидаги темир қотишма сифатини пасайтиради.

Асбоблар ясаладиган пўлат таркибида анчагина хром бўлади. Масалан, штамплар учун ишлатиладиган пўлатда 12% хром бўлади.

Хромнинг физикавий ва химиявий хоссалари. Хром метали жуда қаттиқ. Унинг солишгирма оғирлиги $7,2 \text{ г/см}^3$ га тенг. Хром 1875°C да суюқланади, 2530°C да қайнайди. Хромнинг ионланиш потенциали $6,76 \text{ эВ}$, атом радиуси $1,25 \text{ \AA}$. Хром ҳажмий марказлашган куб системада кристалланади. Кристалл панжа-рада хром атомининг координацион сони 12 га тенг. Хром парамагнит моддалар қаторига киради.

Хром химиявий жиҳатдан активлиги кам элемент. Хромга одатдаги температурада кислород ҳам, нам ҳам таъсир этмайди. Қиздирилганида эса унинг сирти оксидланади.

Хром қайтарувчи хоссаларини намоён қилади. У кислород, олтингурут, азот, углерод ва галогенлар билан бирика олади.

Кўп металлларда (Al, Ta каби металлларда) 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 таъсиридан пассив ҳолатга ўтади. Кўпчилик ҳолларда металлни анодда оксидлаш йўли билан пассивлантирилади. Бунинг учун айни металл анод сифатида қўлланилиб, унга H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ёки $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ эритмалари орқали доимий ёки ўзгарувчан ток юборилади. Анодда ажралиб чиққан кислород металлни оксидлаб пассив ҳолатга айлантиради. Бундан ташқари, металлга оксидловчи хоссали кислоталар, масалан, кучли нитрат кислота таъсир эттириб ҳам пассивлашни амалга ошириш мумкин.

Концентрланган нитрат кислота, зар суви ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) хромни пассивлайди.

Пассив ҳолатдаги хром худди эсл металллар каби химиявий хоссалар намоён қилади. Пассив ҳолатдаги хромнинг нормал электрод потенциали 1,25 вольтга тенг. Пассивланмаган хромнинг нормал электрод потенциали эса $\phi_{\text{Cr/Cr}^{2+}}^{\circ} = -0,56$ в дир.

Хромнинг бирикмаларидаги оксидланиш даражалари +2, +3, +4 ва +6 га тенг.

151-§. Хром бирикмалари. Хром бирикмалари ичида энг барқарорлари—уч валентли хром бирикмаларидир.

Икки валентли хромнинг бирикмалари ниҳоятда беқарор бўлиб, улар кучли қайтарувчилардир. Хромнинг икки валентли бирикмалари унча кўп эмас. Булар CrO ; $\text{Cr}(\text{OH})_2$; CrS , CrCl_2 , CrSO_4 , $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ва ҳоказо. Совуқ хлорид кислотада хром эримайди. Қиздирганда хром сиртидаги оксид парда HCl да эриб кетганидан кейин хром суюлтирилган хлорид кислота билан реакцияга киришиб, хром (II)-хлоридни ҳосил қилади: $\text{Cr} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$. Очиқ идишда CrCl_2 оксидланади:



Икки валентли хром гидроксиди асос хоссалар намоён қилади.

Икки валентли хром гидроксид ҳатто сувни қайтареди:

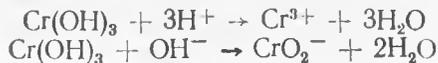


$\text{Cr}(\text{OH})_2$ ҳаво кислороди билан ҳам оксидланади:



Уч валентли хром бирикмалари барқарор моддалардир.

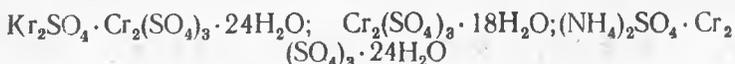
Хром (III)-оксид Cr_2O_3 яшил тусли кукун, химиявий жиҳатдан ноактив модда, бўёқчилик ишида қўлланилади. У Al_2O_3 билан изоморфдир. Янги чўктирилган $\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотер хоссалар намоён қилади:



Хром (III)-гидроксид хром тузлари эритмасига ишқор таъсирлан ҳосил бўлади. Хром (III)-гидроксиднинг хоссалари худди $\text{Al}(\text{OH})_3$ никига ўхшайди, чунки хром иони Cr^{3+} нинг радиуси (0,64 Å), алюминий иони Al^{3+} радиуси (0,57 Å) га яқин.

Уч валентли хром ионнинг координацион сони 6 га тенг. Унинг комплекс бирикмаларида лигандлик ролини NH_3 , OH^- , H_2O , Cl^- ва бошқа ионлар бажара олади.

Хром (III)-тузлари эритмалардан кристалл гидратлар ҳолида ажралиб чиқади; масалан: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

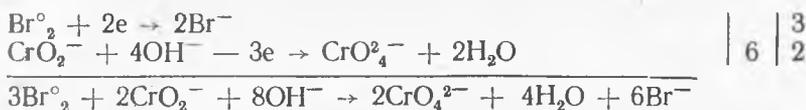


Бу тузлар кристалл ҳолатда ҳам, эритмаларда ҳам рангли моддалардир.

Олти валентли хром бирикмалари. Уч валентли хром бирикмалари кислотали муҳитда ва кучли қайтарувчилар 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)-бирикмаларга айланади. Масалан:



Бу реакция учун стехиометрик коэффициентларни қуйидагича топилади:



Хром (VI)-оксид CrO_3 тўқ қизил тусли кристалл модда. Қатиқ ҳолатда полимер тузилишга эга; сувда яхши эрийди. У, сув билан реакцияга киришганда фақат эритмада мавжуд бўладиган кислоталар ҳосил бўлади:



Шунинг учун CrO_3 хромат ангидрид деб аталади.

Хромат ангидрид ҳосил қилиш учун калий бихроматга концентранган сульфат кислота таъсир эттирилади:



CrO_3 ниҳоятда кучли оксидловчи бўлгани сабабли, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг одатдаги температурада тўйинган эритмаси (1 ҳажм) билан концентранган H_2SO_4 эритмасининг (1 ҳажм) аралашмаси лабораторияларда «хром аралашмаси» номи билан юритилади; бу суюқлик химиявий идишларни ювишда ишлатилади.

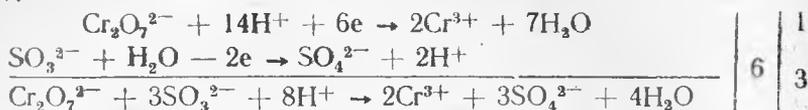
CrO_3 таъсиридан метил спирт ёниб кетади:



CrO_3 ни 420°C гача (кислород босими 200—300 атм бўлган шароитда) қиздирилса, тўрт валентли хром бирикмаси CrO_2 ҳосил бўлади. CrO_2 ферромагнит хоссага эга. Хромат ангидрид турли органик синтезларда кучли оксидловчи сифатида ишлатилади. Умуман олти валентли хром бирикмалари кучли оксидловчилар (айниқса кислотали муҳитда), улар қайтарилганда уч валентли хром бирикмалари ҳосил бўлади. Масалан:



Бу тенглама учун стехиометрик коэффициентлар қуйидагича топилади:

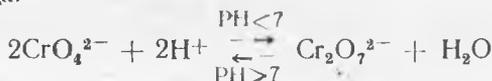


Хромат ва дихроматлар ниҳоятда катта амалий аҳамиятга эга.

Хроматлар нейтрал ва ишқорий муҳитларда (яъни $\text{pH} > 7$ да) барқарор бўлиб, кислотали муҳитда ($\text{pH} < 7$ бўлганида) дихроматларга айланади:



ёки ионли шаклда:



Натрий хромат Na_2CrO_4 кристаллари таркибида 4, 6 ва 10 молекула сув бўлади. У сувда яхши (30°C да, 100 г сувда 87,3 г) эрийди.

Калий хромат K_2CrO_4 сувсиз кристаллан ди; у ҳам сувда яхши (20°C да, 100 г сувда 62,9 г) эрийди.

Натрий дихромат $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сувда жуда ҳам яхши (0° да, 100 г сувда 163 г; 98° да, 100 г сувда 433 г) эрийди. Натрий дихромат билан KCl орасидаги алмашилиш реакция туфайли калий дихромат олинади.

Калий дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сувсиз ҳолатда кристалланади. Унинг сувда эрувчанлиги температура ортуви билан ортади: 0° да, 100 г сувда 4,6 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ эриса, 100° да 94,1 г эрийди.

Калий дихромат ўзининг барқарорлиги ва сувсиз кристалланиши туфайли йодометрияда қўлланиладиган эритмаларнинг титрини аниқлаш учун ишлатилади.

Аммоний хромат $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ ва аммоний дихромат $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сувсиз кристалланади; улар, 200°C да парчаланadi.

Сувда ёмон эрийдиган хроматлар қаторига қўрғошин хромат PbCrO_4 ва барий хромат BaCrO_4 лар киради; бу икки модда сариқ минерал бўёқ сифатида ишлатилади.

Ниҳоят, олти валентли хромнинг CrO_5 таркибли пероксиди ва H_2CrO_6 таркибли перокса-кислотаси борлигини айтиб ўтамиз. Бу кислота эфир билан экстракция қилинади.

Олти валентли хром бирикмалари жуда заҳарли; шу сабабли хромлаш цехларида CrO_3 хроматлар ва уларнинг ҳосилалари билан иш олиб бориладиган уйларни тез-тез шамоллатиб туриш керак.

152-§. Хромил хлорид. Агар калий дихроматга газ ҳолатидаги HCl юборилса, хромил хлорид CrO_2Cl_2 ҳосил бўлади:



Хромил хлорид минус $96,5^{\circ}\text{C}$ да музлайдиган ва 117°C да қайнай-
найдиган оғир суюқлик ($d + 1,91 \text{ г/см}^3$).

У, худди сульфурил хлорид каби, ҳавода тутайди, чунки ҳаво
нами билан гидролизланиб, HCl ва H_2CrO_4 ни ҳосил қилади.

153-§. Молибден. Молибден минералларидан энг муҳими мо-
либден ялтироғи ёки молибденит MoS_2 дир; вульфенит PbMoO_4
камроқ учрайди. Молибден минераллари Колорадо мамлакатида энг
кўп учрайди; оз миқдорда СССР (Арманистонда), Норвегия, Япония
ва Австралияда топилади.

Молибденни олиш учун унинг оксиди MoO_3 $800\text{—}1000^{\circ}\text{C}$
да водород билан қайтариледи.

Бу реакцияда молибден кукун ҳолида ажралиб чиқади. Кукун
ҳолатдаги молибденни водород атмосферасида қиздириб, молибден
метали олинади.

Хоссалари. Молибден оғир металл, унинг солиштирма оғирлиги
 $10,22$, суюқланиш температураси 2622°C , қайнаш температураси
 4810°C ; ионланиш потенциали $7,1 \text{ эв}$, атом радиуси $1,36 \text{ \AA}$.

Молибденнинг оксидланиш сонлари унинг бирикмаларида $+2$,
 $+3$, $+4$, $+5$ ва $+6$ га тенг. Бу валентликлар ичида энг барқарор-
и $+4$ ва $+6$ дир.

Молибден кўпчилик бирикмалар таркибида кислородли анион
 MoO_4^{2-} ҳолида бўлади. Олти валенти молибден ионининг радиуси

$0,65 \text{ \AA}$ бўлиб, бу олти валентли вольфрам иони радиусига тенг. Мо-
либден билан вольфрамнинг бир-бирига жуда ўхшаши ва табиатда
биргаликда учрашига сабаб уларнинг шу ион радиуслари тенглигидир.

Яхлит ҳолатдаги молибден одатдаги шароитда ҳавода оксидлан-
майди; Фақат 600°C да оксидланиб MoO_3 га айланади. Молибден
тоза кислородда $500\text{—}600^{\circ}$ да ёниб кетади. 700°C да сув буғи би-
лан реакцияга киришиб, водородни ажратиб чиқаради:



Молибден кислоталар таъсирига у қадар чидамли эмас: хлорид
кислота 110°C да молибденни аста-секин эритади; суюлтирилган
 HNO_3 да молибден коррозияга учрайди. Молибден зар сувида яхши
эрийди. Молибден одатдаги температурада ишқорларда эрмайди.
Лекин юқори температурада суюқлантирилган ишқорлар молибден-
ни аста-секин эритади (оксидловчилар иштирокида бу процесс яна-
да тезлашади).

Молибден (VI)- оксид MoO_3 оқ-сарғиш тусли модда бўлиб,
ўзининг хоссалари жиҳатидан хром (VI)- оксид CrO_3 дан анча
фарқ қилади: MoO_3 сувда ёмон (20°C да 1 л сувда $1,07 \text{ г}$) эрийди;
 MoO_3 қийин суюқланувчан модда; унинг суюқланиш температураси
 795°C ; лекин молибден (VI)- оксид суюқланиш температурасига
етмасданоқ буғлана бошлайди; унинг қайнаш температураси 1151°C ;
 MoO_3 нинг ҳосил бўлиш иссиқлиги $180,3 \text{ ккал/моль}$.

Молибден (VI)- оксид ишқорларда яхши эрийди; бунинг нати-
жасида молибдатлар ҳосил бўлади; молибдатларнинг нитрат кисло-

тали эритмасидан молибдат кислота чўжади, бу кислота H_2MoO_4 . H_2O ҳолида сариқ тусли кристаллардан иборат бўлиб, сувсиз H_2MoO_4 ҳолида эса оппоқ игнасимон кристалл моддадир. Агар $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ни 60°C гача қиздирилса, H_2MoO_4 га айланади.

MoO_3 ва H_2MoO_4 бирмунча амфотерлик хоссаларни намоён қилади; чунончи MoO_3 ва H_2MoO_4 аммиакда, ишқорларда ва хлорид, сульфат ва нитрат кислоталарда эрийди. MoO_4^{2-} иони хромат иони 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 MoO_2^{2-} иони (молибденил-ион) мавжуд. Бу ион MoO_2SO_4 типдаги тузларни ҳосил қилади.

Техникада MoO_3 ни олиш учун молибденит минерали куйдирилади.

Лабораторияда аммоний молибдатни қиздириш йўли билан MoO_3 олинади.

Молибден (IV)- оксид MoO_2 , молибден (VI)- оксидни водород таъсирида оҳиста қайтариш йўли билан олинади.

154- §. Вольфрам. Вольфрам табиатда асосан вольфрамат кислотанинг тузлари FeWO_4 ва MnWO_4 ёки умумий формула шаклида ёзилганида (Fe, Mn) WO_4 вольфрамитлар таркибида учрайди. Кальций вольфрамат CaWO_4 (шеелит) ҳолида камроқ учрайди. Вольфрам минераллари Хитойда, АҚШ да, СССР нинг Бюрат-Монголия, Грузия, Челябинск, Ўрта Осиё районларида топилади.

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 WO_3 га айланади:



Сўнгра WO_3 кўмир билан ёки водород оқимида қайтариб вольфрам метали олинади.

Бу процесс натижасида кукун ҳолидаги вольфрам ҳосил бўлади. Уни яхлит металл ҳолатига ўтказиш учун «кукун металлургия» методларидан фойдаланилади; бунинг учун вольфрам кукунлари махсус металл трубаларга жойланади; трубанинг рахларидан электрод сифатида фойдаланиб, кукун орқали паст кучланишга эга бўлган ўзгарувчан ток ўтказилади. Кукунларнинг электрга қаршилиги (контакт қаршилиги) ниҳоятда катта бўлгани сабабли, вольфрам кукунлари қизийди ва пластик ҳолатга ўтади. Шу вақтда труба рахларини катта босим остида сиқиб, металлни ғўла шаклли брекетларга айлантирилади. Шундай қилиб олинган металл ҳануз мўртлик кўрсатади; яна бир неча марта қиздириш ва унга босим бериш натижасида яхши яссиладиган юқори сифатли вольфрамга айлантирилади. Бу метод молибден олийда ҳам қўлланилади.

Хоссадари. Яхлит вольфрам оқ-кумуш рангли модда, солиш-тирма оғирлиги $19,2 \text{ г/см}^3$, қаттиқлиги 7, суюқланиш температураси 3410°C , қайнаш температураси 5700°C . Вольфрамнинг электр ўтказувчанлиги кумуш электр ўтказувчанлигининг 28,3 процентига тенг. Вольфрам 2000° қиздирилганида унинг қаршилиги 14 марта ортиб кетади.

Вольфрам одатдаги температурада барқарор. Юқори температу-рада ҳавода оксидланиб WO_3 га ўтади. Сув буги чўғ ҳолатдаги вольфрамга таъсир этганда водород билан вольфрам (IV)-оксид WO_2 ҳосил бўлади.

Кукун ҳолатдаги вольфрам одатдаги температурадаёқ фтор би-лан реакцияга киришади. Азот ҳатто 1500 да ҳам, вольфрам би-лан реакцияга киришмайди; вольфрам водородни кам ютади.

Нитрат кислота (ҳатто зар суви ҳам) вольфрамнинг фақат сирт қисминигина емиради. Вольфрам нитрат кислота билан фторид кис-лота эритмасида ҳам аста-секин эрийди. Лекин вольфрам сода би-лан селитра аралашмасида қиздирилса, тез емирилади.

Вольфрам ўз бирикмаларида 2; 3; 4; 5 ва 6 валентли бўлади. 6 валентлик ҳолат вольфрам учун ниҳоятда барқарор. У WF_6 ва WCl_6 бирикмалар ҳосил қилади. Cr — Mo — W қаторида чапдан ўнгга томон оддий моддаларнинг химиявий активлиги камаяди.

Икки валентли вольфрам бирикмалари, масалан, WCl_2 ниҳоятда беқарор, улар кучли қайтарувчилар қаторига киради.

Вольфрамнинг уч валентли ҳолати фақат комплекс бирикмалар-да намоён бўлади, масалан, WCl_3 фақат қўш хлоридлар ҳолида мавжуд.

Тўрт валентли вольфрам бирикмалари WCl_4 , WI_4 кам учувчан говак гигроскопик қаттиқ моддалар бўлиб, сувда гидролизланади. WO_2 солиштира оғирлиги 12,11 бўлган қўнғир тусли кукундан иборат. У осонгина оксидланиб WO_3 га айланади.

Беш валентли вольфрам бирикмаси WCl_5 қорамтир-яшил тусли игнасимон кристаллар ҳосил қилади; унинг суюқланиш температу-раси 248°C , қайнаш температураси 276°C . Кислород таъсиридан WOCl_4 га айланади. Сувда қисман гидролизланади.

Олти валентли вольфрам бирикмалари WF_6 , WSl_6 , WO_3 , WO_2Cl_2 соф ҳолатда барқарор моддалардир.

XVI боб

ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ БЕШИНЧИ ГРУППАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

155-§. Умумий маълумот. Даврий системанинг бешинчи груп-пасида асосий ва қўшимча группачалар бор. Бу группани уч груп-пачага бўлиб ўрганиш анча қулайлик тугдиради. Группанинг т и п и к

элементлари—азот ва фосфор ўрилгандаги кейин мишьяк группачаси элементлари—мишьяк, сурьма ва висмутга ўтилади. Сизга қўшимча группача элементлари—ванадий, ниобий ва тантал ҳақидаги маълумотлар баён этилади; бу элементлар ванадий группачасини ташкил қилади.

Асосий группача элементларининг хоссалари азотдан висмутга ўтилганда кескин ўзгаради. Азот—одатдаги шароитда реакцияларга актив киришмайдиган барқарор газ; у металлмаслардан ҳисобланади. Фосфор азот каби барқарор эмас; балки у реакцияларга тез киришадиган қаттиқ ҳолатдаги металлмасдир. Фосфорнинг ҳам металллик кўриниши маълум. Мишьякдан висмутга ўтилганда металллик хоссалари шу қадар кучайиб кетадики, ҳатто сурьма билан висмутни ярим металллар деб қараш ҳам мумкин. Элементларнинг металллик хоссалари ортиши билан уларнинг nisбий электр манфийликлари камайиб боради. Дарҳақиқат V группанинг асосий группачасида азотдан висмутга томон элементларнинг nisбий электр манфийликлари (НЭМ) қуйидаги тартибда камаяди:

элемент	азот	фосфор	мишьяк	сурьма	висмут
Н.Э.М.	3,0	2,1	2,0	1,9	1,8

Азот, фосфор, мишьяк, сурьма ва висмут атомларининг сиртки қаватида бештадан (яъни s^2p^3) электрон бўлади. Азотдан висмутга томон элементларнинг атом радиуслари ортиб боради; чунончи, азот атоми кичик атом, унинг якка боғланишдаги ковалент радиуси $0,71\text{Å}$ га, тенг; фосфорнинг ковалент радиуси $1,10\text{Å}$ га, мишьякники— $1,16\text{Å}$, сурьмаики— $1,34\text{Å}$ ва ниҳоят висмут атомининг ковалент радиуси $1,46\text{Å}$. Азот атомлари ўзаро жуда маҳкам уч каррали боғ ($N \equiv N$) ҳосил қилади; азотнинг бир атоми атрофида фақат учта кислород атоми жойлана олади; фосфор, мишьяк, сурьма ва висмут атомлари ўзаро фақат якка боғларгина 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 $+5$ валентлик ҳолати анча мустаҳкамланади; лекин фосфордан висмутга ўтган сайин $+5$ валентлик ҳолатнинг мустаҳкамлиги камаяди. $N_2O_5 - P_2O_5 - As_2O_5 - Sb_2O_5 - Bi_2O_5$ қаторида N_2O_5 дан Bi_2O_5 га ўтилганда кислотали хоссалар сусайиб, асосли хоссалар кучаяди.

Бу группача элементларининг 5 валентли ҳолатдаги гидроксидлари (HNO_3 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 , $H[Sb(OH)_6]$) да элемент атомининг координацион сони азотдан сурьмага ўтганда 3 дан 6 га қадар ортади, чунки сурьма атомининг ковалент радиуси nisбатан

катта бўлганлиги учун унинг атрофига олтига кислород атоми жойлана олади. Бу бирикмаларнинг оксидловчилик хоссалари 5 валентли ҳолатнинг барқарорлиги ўзгаришига мувофиқ келади. Чунончи HNO_3 — нитрат кислота кучли оксидловчи, лекин ортофосфат кислота H_3PO_4 ҳеч қандай оксидлаш хоссаларни намоён қилмайди. Арсеник кислота H_3AsO_4 ва стибат кислота $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ лар кислотали муҳитда маълум даражада оксидловчи моддалардир. Беш валентли висмутнинг бирикмалари кислотали муҳитдагина эмас, ҳатто ишқорий муҳитда ҳам кучли оксидловчилардир.

V группادا асосий группача элементларининг +3 валентлик ҳолати азотдан висмутга ўтган сайин мустаҳкамлана боради. Элементларнинг +3 валентли ҳолатига мувофиқ келадиган гидроксидларининг асосли характери азотдан висмутга ўтган сари кучайиб боради; чунончи: HNO_2 ва H_3PO_3 — кислоталар бўлиб, H_3AsO_3 — амфотер хоссага эга (лекин бунда ҳам кислотали хоссалар устун туради); $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ҳам амфотер модда, ammo унда асосли хоссалар устун туради; $\text{Bi}(\text{OH})_3$ эса фақат асос хоссаларига эга, у амфотермас гидроксид. Бу гидроксидлар қайтариш ва оксидлаш хоссаларини намоён қила олади. +3 валентлик ҳолатдаги As, Sb ва Bi бирикмаларининг қайтарувчилик хоссалари As дан Bi га ўтган сайин камайиб боради.

V группанинг асосий группачаси элементлари ўзларининг водородли бирикмалари NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 ва BiH_3 да — 3 га тенг оксидланиш даражага эга; уларнинг гидридлари кислотали хоссаларни намоён қилмайди. Бу гидридларнинг ҳаммаси ҳам қайтарувчилардир. Бу хусусият NH_3 дан BiH_3 га ўтган сайин кучайиб боради.

V группанинг асосий группачаси элементлари ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Масалан, азот оқсил моддалар таркибига киради. Оғирлик жиҳатидан Ер пўстлогининг қарийб $4 \cdot 10^{-2}$ процентини азот ташкил этади. Бу миқдорнинг кўпчилик қисми атмосферада бўлади. Фосфор Ер пўстологининг $8 \cdot 10^{-2}$ процентини, мишьяк $5 \cdot 10^{-2}$ процентини, сурьма — $4 \cdot 10^{-5}$ процентини ва висмут $2 \cdot 10^{-5}$ процентини ташкил қилади.

V группанинг қўшимча группачаси элементлари ванадий V, ниобий Nb ва тантал Ta d-элементлар ҳисобланади. Уларнинг ўз бирикмаларида намоён қиладиган максимал валентлиги +5 га тенг. V — Nb — Ta қаторида беш валентли ҳолатнинг мустаҳкамлиги ортиб боради. V_2O_5 сувда эрийди: Nb_2O_5 ва Ta_2O_5 сувда қарийб эримайди. Бу элементларнинг +5 валентли ҳолатга мувофиқ келадиган гидроксидлари HVO_3 , HNbO_3 ва HTaO_3 кучсиз кислоталардир. Бешдан паст валентликларга мувофиқ келадиган гидроксидлари эса — асослардир.

156-§. Азот.—Z=7, атом оғирлиги 14,0067; табиатдаги барқарор изотоплари ^{14}N ва ^{15}N бўлиб, ^{15}N табиатдаги барча азотнинг атиги 0,365 процентини ташкил қилади; қолгани ^{14}N дир. Электрон конфигурацияси $\text{K}2s^2p^3$.

Азотнинг мавжудлигини 1772 йилда Д. Резерфорд аниқлади.

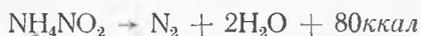
1774 йилда Лавуазье бу элементга «азот» деб ном берди ва унинг мустақил элемент эканлигини исботлади.

Азот табиатда эркин ва боғланган ҳолатда учрайди. Эркин азот N_2 молекулалар ҳолида асосан атмосферада, боғланган азот эса Чили селитраси $NaNO_3$ ва Ҳинд селитраси KNO_3 , шунингдек оқсиллар таркибида учрайди. Азот барча ўсимлик ва ҳайвонлар организмда (оқсил модда таркибида) бўлади. Чилида учрайдиган натрий нитрат қатламининг қалинлиги 1,5 км, буйи 200 км ва эни 30 км дир. Атмосфера ҳавосида азот ҳажм бўйича 78,09% ни, оғирлик бўйича 75,53% ни ташкил қилади. Табиатда азотнинг эркин ҳолатда кўп учрашлигига сабаб, унинг барқарор модда эканлигидир.

Қуёш атмосферасида азот ионларининг борлиги аниқланган. Уран ва нептун номли сайёраларда муз ҳолатидаги аммиакнинг борлиги маълум.

Азотнинг олиниши. Азотнинг энг катта манбаи ҳаво бўлганлиги сабабли уни ҳаводан олиш мумкин. Бунинг учун аввал ҳавони қуритиб, намни йўқотилади; карбонат ангидрид эса кальций гидроксид ёки ишқор эритмасига ютдирилади; шу тариқа тозаланган ҳаво чўлганган мис устидан ўтказилганда мис кислородни ўзига бириктириб олади; азот ва инерт газлар эса ажралиб қолади. Техникада азот олиш учун суюқ ҳавони фракциялаб ҳайдаш усулидан фойдаланилади. Суюқ ҳаво асосан азот ва кислороддан иборат; азотнинг қайнаш температураси — 195,8° бўлиб, кислороднинг қайнаш температураси — 183° дан пастдир; бинобарин, суюқ ҳаводан аввал азот, кейин кислород бугланади.

Лабораторияларда тоза азот олиш учун аммоний хлориднинг тўйинган эритмаси билан натрий нитритнинг тўйинган эритмалари аралашмасини қиздирилади. Бунда қуйидаги реакция содир бўлади:



Аммоний нитритнинг ўзи эса NH_4Cl билан $NaNO_2$ дан ҳосил қилинади. Аммоний хлорид ўрнида аммоний сульфатдан фойдаланиш ҳам мумкин. Азот аммиакни хлорли оҳак билан оксидлаш йўли билан ҳам олинади:



Хоссалари. Одатдаги шароитда азот рангсиз ва ҳидсиз газ. Азот суюқ ва қаттиқ ҳолатларда ҳам рангсиз. Азотнинг критик температураси жуда паст (— 147,1°С); шунинг учун ҳам уни суюқ ҳолатга айлаштириш анча қийин. Азотнинг қайнаш температураси — 195,8 С, қотиш температураси — 210°С га тенг. Азот сувда жуда оз (ҳажм жиҳатидан 2%) эрийди. Азот молекуласи икки атомдан тuzилган: $N \equiv N$. Азот молекуласи ниҳоятда барқарор (диссоциланиш энергияси 226 ккал/моль). Унинг термик диссоциланиш даражаси 2000°К да $5 \cdot 10^{-5}\%$, 3000°К да 0,075%, 4000°К да 2,9% га ва 5000°К да 26% га тенг. Азот химиявий реакцияларга киришмаслик жиҳатидан инерт газлардан кейин биринчи ўринда туради. Лекин баъзи металллар (масалан, литий) билан салгина қиздирганда-

ёқ бирикиб кетади. Азот литий билан бирикканида литий нитрид Li_3N ҳосил бўлади. Азот магний билан ҳам магний нитрид Mg_3N_2 ҳосил қилади.

Ишқорий ва ишқорий-ер металлларнинг нитридлари сувда гидролизга учрайди:

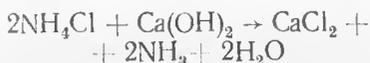


Азот, кальций, алюминий ва кремнийлар билан фақат юқори температурада реакцияга киришади. Оғир металллар (титан, цирконий, хром, ниобий, тантал, торий ва уран) ҳам азот билан нитридлар ҳосил қилади; лекин бу металлларнинг нитридлари, айниқса торий нитриди, сувда гидролизланмайди.

Актив азот. Молекуляр азот -орқали электр разряд ўтказиб ҳосил қилинган атомар азот химиявий реакцияларга ниҳоятда актив қатнашади. Актив азот одатдаги температурадаёқ кислород, олтингугурт, симоб ва бошқа моддалар билан бирикиб кетади.

157- §. Азотнинг водородли бирикмалари. Аммиак NH_3 , гидразин N_2H_4 ва азид кислота HN_3 азотнинг водородли бирикмаларидир. Гидроксиламин (NH_2OH) ҳам азотнинг водородли бирикмаси қаторига киради.

Аммиак. Аммиак табиатда оқсил моддаларнинг чиришидан ҳосил бўлади, бундан ташқари, у аммоний тузлари (масалан, аммоний хлорид) кучли асослар таъсиридан парчаланганда аммиак ҳосил бўлади:

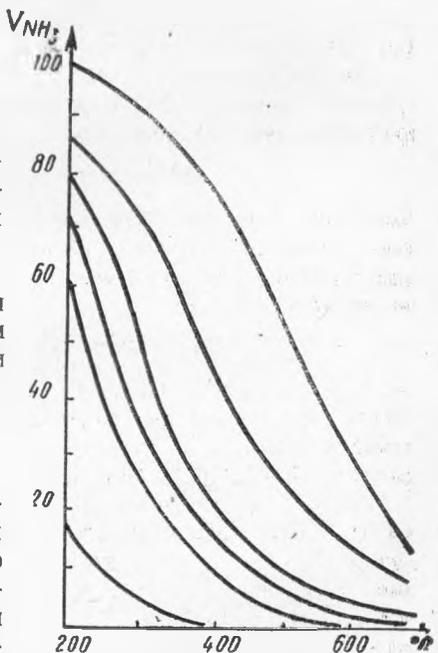


Аммиакли сув—новшадил спиртни қиздириш йўли билан ҳам лабораторияда аммиак олинади. Баъзан нитридлар гидролиз қилинганда ҳам аммиак ҳосил бўлади.

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



Бу реакция 1913 йили техникага жорий этилган. Азот билан водороднинг бирикиши қайтар реакция бўлиб, бу реакция иссиқлик чиқиши ва реакция учун олинган газлар ҳажмининг камайиши билан боради (бир ҳажм азот ва уч ҳажм водороддан икки ҳажм



43-расм. Водород ва азотдан аммиак синтез қилини схемаси

аммиак ҳосил бўлади). Аммиак синтези реакциянинг унумини ошириш учун температурани мумкин қадар пасайтириш ва босимни мумкин қадар ошириш керак. 43-расмда абсциссалар ўқига температура, ординаталар ўқига аммиакнинг ҳажмий процентлар билан ифодаланган унуми қўйилиб, турли босим ва турли температуралар учун аммиак синтези мувозанатининг ҳолатлари диаграммаси келтирилган. Бу диаграммадан қурамизки, реакция юқори босим ва паст температуралардагина катта унумга эга. Лекин мувозанат ниҳоятда секин қарор топади. Ҳатто 700°C да ҳам реакция жуда секин боради; реакция тезлигини ошириш мақсадида системани қиздирсак, аммиак парчаланиб, реакциянинг унуми ниҳоятда пасайиб кетади. Процесснинг унумини ошириш учун реакцияни катта босимда, катализатор иштирокида ва 550 — 600°C температурада ўтказиш зарур. Катализатор сифатида темир метали қўлланилади (катализаторга промоторлар сифатида калий оксид ва алюминий оксид қўшилади). 21-жадвалда аммиак синтези реакциясининг назарий жиҳатдан ҳисобланган унумлари турли босим ва турли температуралар учун келтирилган.

21-жадвал

Аммиак синтезининг унумлари (ҳажмий процент ҳисобида)

Температура С ҳисобида	Босим			
	1 атм.	200 атм.	600 атм.	1000 атм.
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 камроқ бўлади. Масалан, 200 атм босимда 500 — 550° да реакциянинг амалий унуми 10 процентдан ошмайди.

Синтетик метод эндиликда ҳамма заводларда, шу жумладан Чирчиқ электрохимия комбинатида ҳам қўлланилади.

Илгари вақтларда аммиак техникада цианамид усулида олинар эди, шунингдек, кокс саноатида қўшимча маҳсулот сифатида ҳам аммиак ҳосил бўлади.

Тошқумирдан кокс олишда аммиак ҳосил бўлишининг сабаби шундаки, тошқумир таркибида (органик моддалар тарзида) 0,5 — 1,5% азот бор. Тошқумирни қуруқ ҳайдаган вақтда бу азотнинг 25 процентга яқин қисми аммиакга, 75% эса эркин азотга айланади. Ҳосил бўлган аммиак «аммиакли сув» ҳолида олинади.

Аммиакни намдан қуритиш учун уни кальций оксид тўлдирилган найлар орқали ўтказилади. Лекин бу мақсад учун сульфат кислота ёки кальций хлориддан фойдаланиб бўлмайди, чунки аммиак сульфат кислота билан бирикиб аммоний сульфат, кальций

хлорид билан эса $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ таркибли комплекс туз ҳосил қилади.

Аммиак ўзига хос ўткир ҳидли, ўткир мазали, рангсиз газ. Унинг критик температураси ниҳоятда юқори ($+132,4^\circ\text{C}$) бўлганлиги сабабли у жуда осонлик билан суюқ ҳолатга ўтади. Аммиакнинг қайнаш температураси $-33,4^\circ\text{C}$, қотиш температураси -78°C га тенг.

0°C да 1 л сув 1150 л, 20°C да 1 л сув 700 л NH_3 эритади. 25% ли аммиак эритмасининг солиштирама оғирлиги $0,9 \text{ г/см}^3$ га тенг. Температура кўтарилганда аммиакнинг сувда эрувчанлиги камайди; эритма қайнатилганда аммиак эритмадан батамом чиқиб кетади. Аммиакнинг сувда эриш процесси экзотермик процесс ҳисобланади (унинг эриш иссиқлиги 8 ккал/моль га тенг). Аммиакнинг ротацион молекуляр спектри ва комбинацион спектри текширилганда унинг молекуласи учбурчакли пирамида шаклига эга эканлиги аниқланган. Аммиак молекуласидаги азот атоми пирамиданинг чўққисиди туради; пирамида асосининг узунлиги $1,6 \text{ \AA}$; пирамиданинг баландлиги $0,38 \text{ \AA}$. Азот билан водород атомлари ($\text{N}-\text{H}$) оралиги $1,02 \text{ \AA}$; азотнинг валентлараро бурчаклари 108° ни ташкил қилади (44-расм). Аммиакнинг диполь моменти $1,48$ дебайга тенг.

Аммиак газ ҳолатда ассоциланмайди.

Аммиак 20°C температурада 8,5 атмосфера босим таъсирида суюқ ҳолатга ўтади. Суюқ аммиак рангсиз суюқлик бўлиб, электр токини ўтказмайди; унинг диэлектрик константаси 23 га тенг -34°C да суюқ аммиакда ассоциаланиш рўй беради. Суюқ аммиак пўлат баллонларда сақланади.

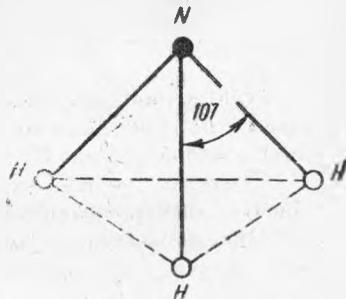
Суюқ аммиак турли аорганик моддаларни яхши эритади ва бу эритмалар электр токини яхши ўтказидади. Суюқ аммиакда ишқорий ва ишқорий-ер металллар ҳам эрийди. Бу эритмалар ҳам электр токини ўтказидади; металл ионлари сольватланиб аммиак молекулалари қуршовида туради.

Сувда сув молекулаларининг оз бўлсада диссоциланишига ўхшаш суюқ аммиакда аммиак молекулалари ҳам диссоциланади:



Суюқ аммиакда NH_4^+ ва NH_2^- ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси у қадар катта қийматга эга эмас: -50°C да $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_2^-] = 2 \cdot 10^{-33}$ га тенг.

Электролитлар суюқ аммиакда ионланганда катионлар NH_2^- ионлар билан, анионлар эса NH_4^+ ионлар билан қуршаб олинади.



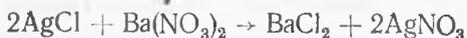
44-расм. Аммиак молекуласининг тузилиши

Суюқ аммиакда эриган моддаларнинг кислота-асосли хоссалари ва улар орасида борадиган реакцияларнинг характери сувдаги эритмаларидагидан фарқ қилади. Масалан, HCN нинг сувдаги эритмаси кучеиз кислота бўлиб, унинг суюқ аммиакдаги эритмаси худди HNO₃ каби кучли кислотадир.

Сувда кумуш нитрат барий хлорид билан реакцияга киришганда кумуш хлорид чўкмаси ҳосил бўлади:



Суюқ аммиакда, аксинча, кумуш хлорид барий нитрат билан реакцияга киришиб барий хлоридни чўктиради:

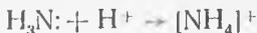


Суюқ аммиак турли синтезлар учун эритувчи сифатида кўп ишлатилади. Суюқ аммиак буғланганда 327 ккал/моль иссиқлик ютилади (қизиғи шундаки, бу иссиқликнинг ютилиши паст температурада, ҳатто — 33,4° да содир бўлади). Суюқ аммиакни паст босимда буғлантириш йўли билан сунъий совуқ ҳосил қилинади. Буғ ҳолатига ўтган аммиакга босим таъсир этирилганда, у қайтадан суюқ ҳолатга ўтади. Босим камайтирилганда суюқ аммиак яна буғланади, атрофдаги муҳитдан иссиқлик ютилади. Аммиакни совутгичларда ишлатиш, унинг ана шу хоссасига асосланган. Босимни ошириш ва камайтириш учун компрессорлардан фойдаланилади.

Аммиак одатдаги шароитда барқарор модда. Аммиак қуйидаги бир қатор реакцияларга кириша олади:

1. Аммиак молекулалари металлларнинг тузлари билан бирикиб, аммиакатлар ҳосил қилади.

2. Аммиакнинг сувдаги эритмаси асосли хоссага эга; уни аммоний гидроксид деб аталади. Аммоний ионининг ҳосил бўлишини донор-акцептор боғланиш натижаси деб қаралади: аммиак молекуласидаги бир жуфт эркин электронларга протон келиб бирикади:



3. Аммиак кислоталар билан бирикиб аммоний тузларини ҳосил қилади, масалан:



Аммоний тузларида NiI₄ радикали бир валентли металл ролини ўйнайди.

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



Аммиакнинг бу тариқа ёниши ҳеч қандай амалий аҳамиятга эга эмас, аксинча уни катализатор (платина) иштирокида 800°С да ҳа-

во кислороди билан NO га қадар оксидланиши катта техникавий ақамиятга эга:



чунки ҳосил бўлган NO ҳаво кислороди билан бирикиб, NO₂ га айланади; NO₂ дан эса нитрат кислота олинади. Аммиакнинг каталиitik оксидланиши ҳозирги вақтда нитрат кислота олишнинг асосий усули ҳисобланади.

5. Аммиак оқими 300°C га қадар қиздирилган натрийга (ҳавосиз жойда) юборилса, натрий амид NH₂Na ҳосил бўлади:



Худди шу йўл билан бошқа ишқорий ва ишқорий-ер металлларнинг амидлари олинади. NH₂Na — кристалл моддадан иборат. Бу бирикмада натрий билан азот орасида ион боғланиш вужудга келади.

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



7. Аммиак молекуласидаги бир водород атомининг хлорга алмашиниш маҳсулоти хлорамин NH₂Cl аммиакнинг натрий гипохлорит таъсирида оксидланишидан олинади:



Хлорамин минус 66°C да суюқланидиган ёмон ҳидли газ. Хлораминдан ташқари фторамин NH₂F ва хлорамин NHCl₂ ва фторамин NHF₂ лар ҳам маълум.

158- §. Азотнинг галогенли бирикмалари. Аммиак молекуласидаги учала водород атомларининг галогенларга алмашиниш маҳсулотлари NF₃, NCl₃ ва NJ₃ таркибли моддалар бўлиб, булар ичида энг барқарор азот фторид NF₃ дир; NF₃ экзотермик модда, унинг ҳосил бўлиш энтальпияси ΔH-26 ккал/моль га тенг. Бу модда сувсиз суюқлантирилган аммоний гидрофторид NH₄HF₂ нинг электролиз натижасида ҳосил бўлади. Азот хлорид NCl₃ ва азот подид NJ₃ лар эса эндотермик моддалардир: NCl₃ 93°C да портлаб парчаланадиган мойсимон суюқлик; NJ₃ эса фақат ҳўл ҳолатдагина барқарор, қуриган оннинг ўзидаёқ портлайди.

NCl₃ аммоний хлориднинг концентранган эритмасига хлор таъсир этишидан ҳосил бўлади.



Намоён қилинадиган тажрибаларни кўрсатиш учун KJ₃ эритмасига аммиак таъсир этириб NJ₃NH₃ таркибли модда олинади.

159- §. Аммоний тузлари. Аммиак асослар қаторига киради. У кучли ва кучсиз кислоталар билан (ҳатто карбонат кислота билан ҳам) тузлар ҳосил қилади. Аммоний тузлари ўзларининг сувда эрувчанлиги ва кристалл панжарасининг тузилиши жиҳатидан ишқорий металлларнинг тузларига ўхшайди. Масалан, K₂[PtCl₆] ва (NH₄)₂[PtCl₆], шунингдек KHC₄H₄O₆ ва NH₄HC₄H₄O₆ таркибли тузлар сувда ёмон эрийди. Бу ўхшашликнинг сабаби шундаки аммоний ионнинг радиуси (1,43Å) калий иони радиусига (1,33Å) га яқин туради.

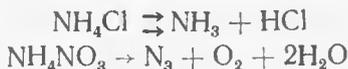
Аммоний тузларининг ўзига хос хоссалари қуйидагидан иборат:

1. Аммоний тузлари сувдаги эритмаларда гидролизга учрайди.

2. Аммоний тузлари ишқорлар таъсиридан парчаланаяди, масалан:



3. Аммоний тузлари иссиқ таъсиридан парчаланаяди, масалан:



Кислота қанчалик кучли бўлса, унинг аммонийли тузи шунчалик қийин парчаланаяди, масалан,

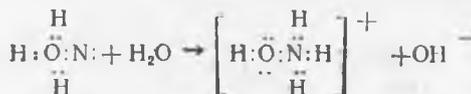


қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин аммоний тузларнинг барқарорлиги ортади, чунки водород галогенид кислоталарнинг кучи $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин кучайиб боради.

160- §. Гидроксиламин NH_2OH . Бу модда аммиак молекуласидан бир водород атомининг OH гурпулага алмашиши маъсулотидир. Гидроксиламин нитрат кислота эритмасини симоб ёки қурғошин катод ёрдамида электролиз қилиш орқали олинаяди; бу вақтда катодда азот қайтарилаяди:



Гидроксиламин 33,1° да суюқланаядиган рангсиз кристалл модда; 100°С дан юқори температураларда портлаб парчаланаяди. Гидроксиламин молекуласида худди аммиакдаги каби, эркин (банд бўлмаган) электрон жуфт борлиги сабабли, у сувда эритилганида сувдан ўзига бир протонни торттиб олиб, кучсиз асос хоссаларни намойиш қилади:



Натижада гидроксиламин гидрати $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ҳосил бўлаяди. Бу асос кислоталар билан реакцияга киришиб тузлар ҳосил қилади:



Гидроксиламинда азотнинг оксидланиш даражаси — 1 га тенг. Гидроксиламин ва унинг ҳосилалари кучли қайтарувчилар ҳисобланыади. Суюқ ҳолатдаги гидроксиламин ўзида баъзи тузларни эрита олады.

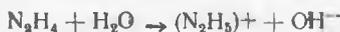
161- §. Гидразин N_2H_4 —аммиакнинг чала оксидланиш маъсулоти бўлиб, ниҳоятда катта амалий аҳамиятга эга. N_2H_4 да азотнинг оксидланиш даражаси — 2 га тенг. Гидразин ҳосил қилиш учун аммиак 50 атм босимда ва 180°С да натрий гипохлоритга таъсир эттирилаяди:



Гидразиннинг суюлтирилган эритмаларини олиш учун ишқорий муҳитда натрий гипохлоритни карбамид билан 100° да қиздирилаяди:



Тоза гидразин + 1,4°С да қотаядиган ва 113,5°С да қайнайидиган суюқлик. Ҳавода тутаёди; сув билан турли нисбатларда аралашаяди. Гидразин, худди гидроксиламин каби, сувдаги эритмада кучсиз асос хоссалар намойиш қилади:



Гидразин молекуласи ўзига сув молекуласини қушиб олиб, гидразин гидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ҳосил қилади. Бу модда — 52°С да суюқланаядиган ва 119°С

да қайнайдиған рангсиз суюқлик бўлиб, кучсиз асосдир ($K=8 \cdot 10^{-7}$). Гидразин кислоталар билан нейтраллашганда икки хил туз (масалан, $N_2H_4 \cdot HCl$ ва $N_2H_4 \cdot 2HCl$) ҳосил бўлади. Гидразин одатда гидразин сульфат ҳолида сотилади.

Гидразиннинг ўзи ҳам, тузлари ҳам қайтарувчилар сифатида ишлатилади.

Гидразиннинг диметилгидразин номли органик бирикмаси билан суюқ кислотарод ёки водород пероксид аралашмаси ракетаалар учун ёқилги сифатида ишлатилади.

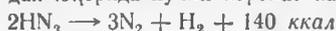
162-§. Азид кислота HN_3 (азот-имин). Гидразин нитрат кислота билан реакцияга киришганда азид кислота HN_3 ҳосил бўлади:



Азид кислота $-80^\circ C$ да қотадиган ва $+36^\circ C$ да қайнайдиған уткир ҳидлик рангсиз суюқлик; у кучсиз кислота ҳисобланади. Техникада унинг натрийли тузи олинади. Бунинг учун натрий амиди азот (I)-оксид билан биргаликда $190^\circ C$ гача қизтирилади:



Азид кислота $300^\circ C$ дан юқорида кучли портлаб парчланади:



Лекин азид кислотанинг сувдаги суюлтирилган эритмалари барқарор бўлиб, эритмадаги HN_3 қуйидагича диссоциланган бўлади:



($K=3 \cdot 10^{-5}$). Азид кислота оксидлаш хоссасига ҳам эга. Масалан, KJ ни J_2 қадар оксидлайди (ўзи эса N_2 га ёки NH_3 га айланади). Азид кислота билан кучли кислота HCl аралашмасига олтин ёки платина солиб қиздирилса, бу металллар эриб кетади. Азид кислотанинг тузлари амалий аҳамиятга эга; масалан, қўроғини азид $Pb(N_3)_2$ портловчи моддалар учун детонатор сифатида ишлатилади.

Электр мусбат элементларнинг азидлари (масалан, NaN_3) портламайди. Бу тузлар ўзларининг химиявий хоссалари жиҳатидан ўша металлларнинг галогенидларини эслатади.

163-§. Азот оксидлари. Азотнинг 5 та оксиди маълум. Уларнинг муҳим хоссалари 22-жадвалда келтирилган.

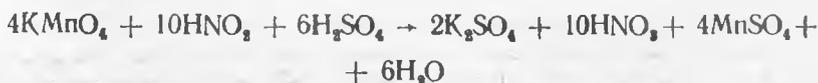
Нитрит кислота HNO_2 суюлтирилган эритмалардагина мавжуд. Уни металл нитритларнинг сувдаги эритмасига бирор кислота қўшиш йўли билан олинади. Нитрит кислота жуда кучсиз кислоталар қаторига киради ($K=5 \cdot 10^{-4}$). Нитрит иондаги электронлар сони озондаги электронлар сонига тенг. Шунинг учун HNO_2 беқарор. Нитрит кислота сувдаги эритмаларда ҳам барқарор эмас. У эритмада қуйидаги қайтар реакцияга мувофиқ парчаланиб туради:



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



Нитрит кислота кучли оксидловчиларни қайтариб, ўзи нитрат кислотага қадар оксидланади; масалан:



Азот оксидларининг хоссаглари

Азот- нинг оксид- ларининг форму- ласи	Газ ҳолатидаги оксид- нинг ҳосил бўлиш эн- талпияси	Критик темпе- ратура- си °C	қайнаш темпе- ратура- си	Суюқ- лаш темпе- ратура- си	Агрегат ҳолати	Ранги	Кислотасининг форму- ласи	Тузнинг формуласи
+1 N ₂ O	$\Delta H = +19,5$	+36,5	-89,5	-102,4	газ	рангсиз	(H ₂ N ₂ O ₃)	Me ₂ N ₂ O ₃
+2 NO	$\Delta H = +21,6$	-93	-151,8	-163	газ	рангсиз	—	—
+3 N ₂ O ₃	$\Delta H = +20,0$	—	3,5	-102	суюқлик	қўнғир	HNO ₂	MeNO ₂
+4 NO ₂	$\Delta H = +8,1$	+158,2	102	-11,2	газ	қўнғир	HNO ₂ +HNO ₃	MeNO ₂ +MeNO ₃
+4 N ₂ O ₄	$\Delta H = +2,3$	—	21,1	—	суюқлик	рангсиз	HNO ₂ +HNO ₃	MeNO ₂ +MeNO ₃
+5 N ₂ O ₅	$\Delta H = +3,6$	—	45	30	кристалл	рангсиз	HNO ₃	MeNO ₃

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



164-§. Нитрат кислота HNO₃. XIX асрда XX асрнинг бошлари-га қадар нитрат кислота Чили селитрасига сульфат кислота таъсир эттириш йўли билан олинар эди:



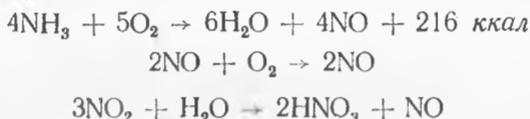
Ҳозирги вақтда бу методдан ниҳоятда кам фойдаланилади.

1905 йилдан бошлаб Норвегияда саноатда нитрат кислота олишининг электр ёй усули жорий этилди. Бу усулнинг моҳияти шундан иборатки, аввал ҳаво орқали электр ёйи ўтказилади, бунда азот билан кислород ўзаро реакцияга киришиб NO ни ҳосил қилади. NO ҳавода тез совиганда ҳаво кислороди ва сув билан бирикиб нитрат кислотага айланади:



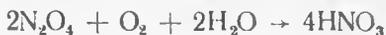
Ортиб қолган NO яна ҳаво кислороди билан бирикиб NO₂ га айланади, яна сув билан бирикиб HNO₃ ҳосил қилади.

Агар азот оксидларидан иборат газлар аралашмаси кальций гидроксидга ютдирилса, кальций нитрат (Норвегия селитраси) ҳосил бўлади. Ёй усулида электр энергия кўп сарф бўлади. Масалан, 1 кг кислота тайёрлаш учун 70 кВт энергия кетади. Шунинг учун бу усул кам қўлланилади. Ҳозирги вақтда саноатда нитрат кислота асосан аммиакни катализатор иштирокида оксидлаш йўли билан олинади. Аммиак билан ҳаво аралашмаси 600—800°C да платинада ясалган тўр (катализатор) орқали ўтказилганда NO ҳосил бўлади ва бу газ ҳаво кислороди билан дарҳол бирикиб NO₂ га айланади. Азот (IV)-оксид эса сув ва ҳаво кислороди билан ўзаро таъсирлашиб HNO₃ ни ҳосил қилади:



Нитрат кислота ишлаб чиқаришда NO ни мумкин қадар кўпроқ даражада HNO₃ га айлантириш ниҳоятда муҳим масала ҳисобланади. $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ реакциясининг суст бориши ва нитрат кислота концентрацияси ортган сайин NO₂ эрувчанлигининг камайиши бу проблемани ҳал қилишни анча қийинлаштиради. Нитрат кислота заводларида NO₂ дан кўпроқ фойдаланиш мақсадида кетма-кет жойлаштирилган катта ҳажмли бир неча ютувчи установкалардан фойдаланилади. Бу установкаларда ҳосил бўладиган нитрат кислотанинг концентрацияси 50% га яқин бўлади. Босимни ошириш йўли билан $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ реакциянинг тезлиги ва NO₂ нинг сува

ютилиши оширилади; босим 10 атм. га етганда ҳосил бўладиган нитрат кислотанинг концентрацияси 65% гача кўтарилади. 50 атмосфера босим ва 70°C да суюқ N₂O₄ ва кислород сувда эритилса, 98 процентли нитрат кислота ҳосил бўлади:



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

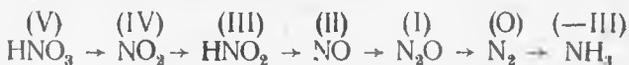
Ҳосиллари. Тоза нитрат кислота рангсиз суюқлик; солиштирма оғирлиги 1,526 г/см³ (15°C да); унинг қотиш температураси 41,3°C; у 86°C да қайнайди; сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади. Таркибида 68% HNO₃ бўлган нитрат кислота эритмаси ($d = 1,4$ г/см³) ўз таркибини ўзгартмай 120,5°C да қайнайди.

Концентрланган нитрат кислота (айниқса ёруғлик таъсиридан) қисман парчланади.



Ҳосил бўладиган азот (IV)-оксид кислотага сариқ тус беради. Ўзида NO₂ ни эритган нитрат кислота тутувчи нитрат кислота номи билан юритилади.

Нитрат кислота кучли кислота ҳисобланади. У жуда кучли оксидловчи. Нитрат кислота бошқа моддаларни оксидлаганда азотнинг оксидланиш даражаси +4, +3, +2, +1,0 ва -3 га қадар ўзгара олади; натижада NO₂, HNO₂, NO, N₂O, N₂ ва NH₃ лар ҳосил бўлиши мумкин. Бу ўзгаришларнинг схематик ифодаси қуйидагича:

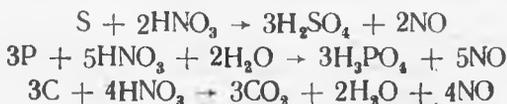


Нитрат кислотанинг қандай оксидланиш даражасига қадар қайтарилиши унинг концентрациясига ва қайтарувчи модданинг активлигига боғлиқ.

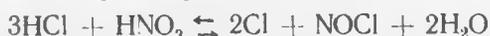
Масалан, концентрланган нитрат кислотада қўрғошин ва қалай эриганида NO₂ ажралиб чиқади; кумуш эриганида эса NO билан NO₂ ҳосил бўлади; суюлтирилган нитрат кислота мисга ва темирга таъсир эттирилганда NO гази ажралиб чиқади.

Концентрланган нитрат кислота рухга таъсир этганда, кислотанинг концентрациясига қараб, N₂O ёки N₂ ёки NH₃ ҳосил бўлади (бу аммиак ортиқча HNO₃ билан бириқиб NH₄NO₃ ҳосил қилади).

Концентрланган нитрат кислотага солиб қиздирилган олтингургурт сульфат кислотага ва фосфор—фосфат кислотага, кўмир эса карбонат ангидридга айланади:



Баъзи металллар, масалан, темир, хром, алюминий ва бошқа баъзи металллар суюлтирилган нитрат кислотанда эрийди-ю, аммо концентранган кислотада эримайди; бу металллар концентранган нитрат кислотата туширилганда уларнинг сиртида мустақкам оксид парда ҳосил бўлади; бу ҳодиса п а с с и в л а ш и ш дейилади. Умуман, концентранган нитрат кислота кўпчилик металллар учун эритувчи ҳисобланади. 1 ҳажм концентранган нитрат кислотанинг 3 ҳажм хлорид кислота билан аралашмаси з а р с у в и—металллар учун HNO_3 нинг ўзига қараганда ҳам кучли эритувчидир, чунки бу аралашмада актив хлор ва нитрозил хлорид бор:



Бу аралашма ниҳоятда кучли оксидловчи бўлгани учун ўзида олтин (родий) ва платинани эрита олади:



Концентранган нитрат кислота органик моддаларга таъсир этганда органик моддалар ё оксидланади ёки нитроланади. Бензол нитроланса, унинг таркибидаги 1 атом водороднинг ўрнига битта нитрогруппа келиб нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ҳосил бўлади.

Целлюлоза нитроланганда нитроцеллюлоза $[\text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3\text{O}_5]_x$, глицерин нитроланганда нитроглицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}_3$ ҳосил бўлади.

Нитрат кислота тузларининг кўпчилиги оқ тусли кристалл моддалар бўлиб сувда яхши эрийди. Ишқорий металлларнинг нитратлари ва кумуш группачаси элементларининг нитратлари қиздирилганда парчаланмай суюқланади. Лекин улар суюқланиш температурасидан юқорида қиздирилганда ишқорий металлларнинг нитратлари ҳам парчаланadi:



Бошқа металлларнинг нитратлари эса суюқланиш температурасига етмасдан оқ парчланиб кетади. Металл нитратларнинг парчланиш характери нитрат таркибидаги катион табнатига боғлиқ. Энг актив (кучланишлар қаторида магнийдан чапда турувчи) металлларнинг нитратлари парчаланганда кислород ажратиб н и т р и т л а р г а а л а н а д и. Кучланишлар қаторида магний билан мис орасида турувчи металлларнинг нитратлари парчаланганда азот (IV)-оксид ва ўша металлнинг оксиди ҳосил бўлади; активлиги жуда кам металлларнинг нитратлари эса эркин металл ва азот (IV)-оксидга парчланади. Барча нитратлар парчаланганда юқорида айтиб ўтилган моддалар билан бир қаторда албатта кислород ажралиб чиқади:



Бу реакцияларнинг турли йўналишда боришига сабаб шундаки, турли металлларнинг нитратлари, нитритлари ва оксидлари мустақамлик жиҳатидан бир-биридан кескин фарқ қилади.

NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 лар с е л и т р а л а р н о м и билан юритилади.

Нитрат кислотанинг саноатда ишлатилиши унинг оксидлаш 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 ишлатилишидан ташқари қора порох тайёрлаш учун кетади. Қора порох таркибида 68% KNO_3 , 15% С ва 17% S бўлади. Қора порох ёнганида:



реакцияси содир бўлиб, кўп миқдорда газлар ажралиб чиқади. Аммоний нитрат NH_4NO_3 иссиқлик таъсирида парчаланганда катта ҳажмли газлар (O_2 ва N_2) ажралиб чиқади, шу сабабли бу туз ҳам аммоний нитрат портловчи аралашма таркибига киради. Аммоний таркибида 72% аммоний нитрат, 25% алюминий кукуни ва 3% кўмир бўлади.

Ҳозирги вақтда «Аммиакли селитра» деб аталувчи аммоний нитрат муҳим азотли ўғит ҳисобланади. Унинг таркибида 34% N бор. Яқин вақтларгача бу ўғитнинг нам тортиб йирик кесаклар ҳосил қилиб қотиб қолиши уни ишлатишни анча қийинлаштиради; эндиликда бундай нуқсондан холи бўлган донатор аммиакли селитра ишлаб чиқарилмоқда; бунинг учун аммиакли селитрага фосфоритларнинг нитрат кислота билан парчалануш маҳсулотларидан қўшилади.

Азотли ўғит сифатида кальций нитрат—кальцийли селитра $\text{Ca}_2(\text{NO}_3)_2$ ҳам ишлатилади. Унинг таркибида 17% N бор. Бу ўғитга 5% NH_4OH қўшиш йўли билан унинг сифати анча яхшиланади.

Табиатда азот бирикмаларининг ҳосил бўлиши. Табиий шароитда азот бирикмалари қуйидаги йўллар билан ҳосил бўлади: 1. ҳавода электр разряд вақтларида азот билан кислороддан азот оксидлари ҳосил бўлади. Улар ёмғир сувида эриб ерга тушади.

Шу йўл билан ҳар йили 1 га ерда 15 кг (азот бирикмалари ҳолида) боғланган азот тўпланади.

2. Тупроқда бўладиган азотобактериялар атмосфера азотини ўзлаштириб азотли бирикмаларга айлантдириб туради. Шу йўл билан ҳар гектар ерда 50 кг га қадар боғланган азот тўпланади.

3. Дуккакли ўсимликлар илдизларининг ғуддаларида яшайдиган туғанак бактериялари атмосфера азотини ўзлаштириб, мураккаб бирикмаларга айлантиради. Бунинг натижасида 1 га ерда 150 кг га қадар боғланган азот тўпланади.

Ҳар йили ердан олинадиган экин ҳосили билан ўрта ҳисобда 1 гектардан 250 кг га қадар азот тупроқдан чиқиб кетади; экинлардан

мўл ҳосил олиш учун йўқолган азот уринини тўлдириб туриш керак бўлади. Бунинг учун ерга меъёри билан азотли ўғитлар солинади.

165- §. Фосфор. $Z=15$, атом оғирлиги 30,9738, электрон конфигурацияси $KL3s^23p^3$. Табиатда фосфор фақат ягона изотоп ^{31}P ҳолида учрайди. Унинг сунъий радиоактив изотопи ^{32}P (ярим емирилиш даври 14,22 кун) нишонли атом сифатида кенг қўлланилади.

Табиатда фосфор мавжудлигини XII асрда яшаган А. Бехил (Башир) топган. Лекин ҳозирги замон адабиётида фосфорни Гамбургли савдогар ва алхимик Бранд кашф этганлиги қайд қилинади. У 1669 йили сийдикни буғлатишдан ҳосил бўлган қолдиқни қуруқ ҳайдаш йўли билан оқ фосфор олишга муваффақ бўлган. «Фосфор» грекча сўз бўлиб «ёруғлик ташувчи» демакдир. Фосфорнинг элемент эканлигини Лавуазье исбот қилган. Шеели 1771 йили фосфорни суяқдан ажратиб олиш усулини кашф қилган.

Фосфорнинг Ер пўстлоғидаги оғирлик миқдори $8 \cdot 10^{-2} \%$ ни ташкил қилади.

Фосфорнинг энг муҳим минераллари фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$ ва апатитлар— $3Ca(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ —гидроксил апатит ва $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ —фторли апатит, ҳамда $3Ca(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ хлорли апатитдир. Фторли апатитда фторнинг ўрни қисман хлорга алмашина олади. Апатит рудасида 30% га қадар P_2O_5 , бойитилган рудада эса 40% ча P_2O_5 бўлади. Фосфоритларнинг муҳим уюмлари Кола ярим оролида, Тунис, Марокаш, Флорида ўрта Осиёнинг Қора-Тов тоғларида, Перуда учрайди. Фосфор қайвон организмининг нерв, мия, суяк, тиш, мушак ва ҳоказо қисмлари таркибига киради. Ўсимлик организмининг қуруқ моддасида 0,5—2% фосфор бўлади. Ўсимлик организмиде фосфор «қариган» барглاردан «ёш» баргларга, поядан уруғга кўчиб туради. Одам организмиде 3-4 кг га қадар фосфор бўлади.

Фосфор инсон организмнинг ҳаракатланиши, озиқланишида, кўпайиш ва 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 қўмир билан қайтариш орқали олинади:



Ҳосил бўлган фосфор буғлари сув ичида оқ фосфор шаклида конденсатланади.

Физикавий хоссалари. Фосфорнинг учта аллотропик шакл ўзгаришлари: оқ, қизил ва қора фосфорлар маълум. Уларнинг ҳар бири полимер моддалар бўлиб ҳозирги вақтда фосфорнинг 11 та модификацияси борлиги аниқланган.

Оқ фосфор суюқ ҳолатда ҳам, қаттиқ ҳолатда ҳам P_4 таркибли тетраэдрик шаклидаги молекулалар ҳосил қилади. $P-P$ боғланишининг узунлиги $2,21 \text{ \AA}$ га тенг; оқ фосфорнинг солиштирма оғирлиги $1,8 \text{ г/см}^3$, суюқланиш температураси $44^\circ C$, қайнаш темпера-

тураси 281°C. Оқ фосфор углерод сульфид CS_2 да эрийди. Оқ фосфор ҳавода тез оксидланиб, алангланади. Шунинг учун уни сув ичида сақланади. Оқ фосфор ҳаво кислороди, олтингугурт ҳамда бир қатор металллар билан бевосита бирикади. Қиздирганда фосфор ҳатто платина билан ҳам бирикади. Оқ фосфор жуда заҳарли. У жуда секинлик билан қизил фосфорга айланади; бу вақтда ўзгариш иссиқлиги ажралиб чиқади:



800°C дан пастга фосфор буғлари асосан P_4 таркибли молекулалардан иборат. Тетраэдрик оқ фосфор—76,9°C гача совитилганида гексагональ тузилишга эга бўлган кристалл ҳолатдаги оқ фосфорга айланади.

Қизил фосфорни оқ фосфорни 400°C да бир соат давомида қиздириш натижасида олинади. Қизил фосфор суюқ ҳолатга айланмасдан буғланиб кетади, унинг буғлари совуқ сиртда конденсатланиб оқ фосфор ҳосил қилади. Қизил фосфорнинг солиштирма оғирлиги 2,7 г/см³; 260° да алангланади; CS_2 да эрмайди; қизил фосфор 43,1 атм босимда 589,5°C да суюқланади. Қизил фосфор ҳавода барқарор; сув ичида сақланмайди.

Қора фосфор оқ фосфорни 220—370°C ларда жуда юқори босим остида саккиз кун қиздириш натижасида олинади. Унинг солиштирма оғирлиги 2,7 г/см³; 490°C да алангланади. CS_2 да эрмайди; электр токини ўтказиши (оқ ва қизил фосфор эса ток ўтказмайди).

Фосфорнинг химиявий хоссалари. Фосфор актив металлмас элементдир. У V группанинг *p*-элементлари қаторига киради. Бинобарин, *p*-орбиталлар қатнашиши билан амалга ошадиган боғланишлар ҳосил бўлганда фосфор азотга ўхшаш хоссалар намойиш қилади; лекин *d*-орбиталлар қатнашганда эса фосфор билан азотнинг химиявий хоссалари орасида анча тафовут вужудга келади. Фосфор атоми III даврнинг бошқа элементлари атомлари каби ўзининг электрон орбиталларини қуйидагича гибридлай олади:



демак, фосфорнинг ковалентлиги 3 ва 5 га тенг бўлиши мумкин. Фосфорнинг оксидланиш даражалари +5, +3, +1, 0 ва -3 га тенг. Энг барқарор бирикмаларда фосфор беш валентлидир. Фосфорнинг координацион сонлари 4 ва 6 га тенг; масалан $[PH_4]Cl$; H_3PO_4 ; $K[PF_6]$.

Фосфорнинг валентлиги —3га тенг бўлган бирикмалар у қадар барқарор эмас; бу жиҳатдан фосфор азотдан кескин фарқ қилади.

Фосфор атомида учта тоқ электронли орбиталлар ($3p^3$) борлиги сабабли, фосфор атомлари ўзаро бирикиб, бир неча атомдан иборат заррачалар ҳосил қила олади.

Юқори температураларда (1600°C дан) юқорида фосфор буғлари асосан P_2 молекулалардан иборат бўлади. P_2 молекулалар ҳам худди N_2 молекулалар каби тузилишга эга:



Пастроқ температураларда эса, фосфор буглари тетраэдрик шаклдаги P_4 молкулалардан тузилган бўлади. Оқ фосфор кристаллари P_4 таркибли молкулалардан иборат.

Қизил ва қора фосфорлар эса P_4 молкулаларнинг полимерларидан тузилган. Оқ фосфорнинг химиявий жиҳатидан активлиги қизил фосфорникидан юқори туради. Кукун ҳолатдаги оқ фосфор ҳавода ҳатто одатдаги температурадаёқ ўт олиб кетади; йирик парча ҳолатдаги оқ фосфор ҳавода 40°C атрофида алангаланadi. Шунинг учун ҳам оқ фосфорни сув остида сақлаш, сув ичида кесиш керак. Фосфор ҳавода кўзни қамаштирадиган даражада оқ-сарғиш аланга бериб ёнади:



Фосфор галогенлар, олтингургурт ва бошқа элементлар билан осон бирикади.

Оқ фосфор ҳавода қоронғу жойда шуълаланади, чунки унинг сиртида жуда оз миқдорда ажралиб турадиган буглар ҳавода ёруғ чиқариб ёниб туради. Моддаларнинг қоронғида шуълаланиш ҳодисаси фосфоресценция деб юритилади. Фосфор қиздирилганда металлари оксидлайди.

Иккинчи гурппадаги s-элементларининг фосфидлари Э_3P_2 таркибига эга; улардаги химиявий боғланиш ион—ковалент характерда бўлади, бу бирикмалар тузсимон фосфидларидир. Улар сув билан таъсирлашганда гидролизга учрайди; масалан:



I группанинг s-элементлари фосфидлари Э_3P ва Э_2P_3 таркибли бўлиб, улар пероксид типидagi бирикмалар қаторига киради.

Катта даврларнинг d-элементлари $\text{Э}P$, Э_2P , Э_3P таркибли фосфидлар ҳосил қилади. Бу фосфидлар металлсимон фосфидлардир; улар электр токини ўтказадиган химиявий инерт моддалар ҳисобланади. Улар ярим ўтказгич хоссаларига эга.

Фосфор буглари фақат 600°C га яқин температурада сув буги билан қуйидагича реакцияга киришади:



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

Фосфор гидридлари. Фосфорнинг учта гидриди бор. Фосфин PH_3 , дифосфин P_2H_4 (суюқлик) ва P_2H_6 ёки $P_{12}H_6$ (қаттиқ жисм).

Газсимон фосфин PH_3 ни дастлаб Жан-жандр олган. У фосфорни олтингургуртга ўхшаш модда деб ўйлаган. Унинг фикрича олтингургуртни ишқор билан қиздирганда «олтингургурт жигари» ҳосил бўлганидек, фосфорни ишқор билан қиздирганда «фосфор жигари» олиниши керак эди. Лекин унинг тажрибасида сасиган балиқ ҳидли газ ҳосил бўлди. Жан-жандр бу газ билан H_2S орасида маълум ўхшашлик борлигини кўп излади. Лекин ҳеч қандай ўхшашлик то-

пилмади. Жан-жандр ишлаган тажриба қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



PH_3 ни кальций фосфидга сув таъсир эттириш билан ҳам олиш мумкин:



таркибида фосфор бўлган органик моддаларнинг қолдиқлари чириганда ҳам фосфорнинг водородли бирикмалари ҳосил бўлади. Балчиқларда ва эски гўрларда кечаси кўринадиган «чироқлар» фосфор гидридларининг ўз-ўзича алангаланишидан келиб чиқади.

Фосфин PH_3 —рангсиз, сасиган балиқ ҳидли жуда заҳарли газ. Унинг қайнаш температураси—85°C, суюқланиш температураси—133°C. Фосфинда P—H боғланиш энергияси 77 ккал га тенг, у N—H боғланиш энергияси 93 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ дан кичик. Фосфин молекуласи пирамида шаклли бўлиб, H—P—H бурчаги 98,7° га тенг. Ниҳоятда тоза фосфин ўз-ўзича алангаланмайди; унинг таркибида жуда оз миқдорда P_2H_4 ёки P_4 нинг борлиги PH_3 нинг ҳавода алангаланишини таъминлайди.

Ҳаво билан фосфин портловчи аралашмалар ҳосил қилади.

Фосфин суюқ ҳолатда ассоциацияга учрамайди (аммиак эса ассоциланади), Фосфиннинг сувдаги эритмалари на асослик ва на кислоталик хоссалар намоён қилади. Лекин фосфин кучли кислоталар билан реакцияга киришиб фосфоний тузлари ҳосил қилади. Масалан, PH_4Cl , PH_4J . Фосфин кучли қайтарувчи ҳисобланади.

Дифосфин P_2H_4 —ҳар доим газсимон фосфин билан бирга ҳосил бўлади. У рангсиз суюқлик 51,7°C да қайнайди,—99°C да қотади. Кислоталар билан реакцияга киришмайди. Дифосфин ўз-ўзича алангаланади. Узоқ вақт сақланса, ўзидан аста-секин PH_3 ни чйқариб, қаттиқ фосфин $P_{12}H_6$ га айланади. Қаттиқ фосфин сувда ҳам, органик эритувчиларда ҳам эримайдиган сариқ тусли аморф кукундан иборат.

Фосфорнинг галогенидлари қуйидагилардан иборат: PF_3 ва PF_5 —рангсиз газ, P_2Cl_4 ва PCl_3 —рангсиз суюқлик, PCl_5 —рангсиз қаттиқ модда, PBr_3 —рангсиз суюқлик, PBr_5 —сариқ-қизғиш қаттиқ модда, P_2J_4 —қовоқ тусли қаттиқ модда, PJ_3 —қизил тусли қаттиқ модда, POF_3 —рангсиз газ, $POCl_3$ —рангсиз суюқлик, $POBr_3$ —рангсиз қаттиқ модда.

Фосфор хлор билан бевосита бирикиб PCl_3 ни ҳосил қилади;



PCl_3 —ўткир ҳидли рангсиз суюқлик; 76°C да қайнайди; сувда тулиқ гидролизланади:



PCl_5 —беш хлорли фосфор PCl_3 нинг мул хлор билан бирикишидан ҳосил бўлади. PCl_5 сарғиш тусли кристалл қаттиқ жисм. Бу ҳолати-

даги PCl_5 нинг тузилиши электронлар оқими ёрдами билан текширилганда, унинг тригонал бипирамида шаклига эга эканлиги аниқланган. Қаттиқ ҳолатдаги беш хлорли фосфор тетраэдрик $[PCl_4]^+$ ва октоэдрик $[PCl_6]^-$ —ионларидан тузилган. PCl_5 нинг нитробензол, ацетонитрил каби поляр эритувчилардаги эритмалари электр токнини ўтказади. PCl_5 сув билан ўзаро таъсирлашиб иккита маҳсулот бера олади:



агар сув кўп бўлса, фосфат кислота ҳосил бўлади:



яъни бу ҳолда PCl_5 ни фосфат кислотанинг хлорангидриди деб қараш мумкин. Беш хлорли фосфор фосфат ангидрид билан реакцияга киришганда фосфор оксихлорид $POCl_3$ ҳосил бўлади.

$POCl_3$ —ёруғликни кучли равишда синдирадиган, ҳавода тутайдиган суюқлик, $d=1,692/\text{см}^3$; қайнаш температураси 108,7°C, қотиш температураси 1,3°C. Бу модда органик синтезларда ишлатилади.

Фосфорнинг сульфидлари P_2S_5 , P_4S_7 ва P_4S_3 олтингурутга фосфор қўшиб қиздириш йўли билан олинади. Булар «гугурт» чўшгани тайёрлаш учун керак бўладиган аралашмаларга қўшилади.

166-§. Фосфорнинг оксидлари ва кислородли 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.

Фосфорнинг ҳавода суст оксидланиши натижасида P_4O_6 ҳосил бўлади. Фосфор (III)-оксид 22°C да суюқланадиган рангсиз қаттиқ жисм; унинг қайнаш температураси 173,1°C га тенг. Бу модда 200°C дан юқорида қизил фосфор ва P_2O_4 га парчланади (диспропорция):



Ҳосил бўлган сарғиш 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 температураларда реакцияга киришганда эса кислоталар аралашмаси, қизил фосфор ва фосфор гидрид беради. 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 мул бўлган шароитда ёнишидан ҳосил бўлади. У рангсиз ниҳоятда гигроскопик модда бўлиб, 1 атм босимда 360°C да сублиматланади. Уни бошқа аралашмалардан тозалашда шу хоссасидан фойдаланилади. Фосфор (V)-оксид намни ютувчи восита сифатида ишлатилади. Фос-

фор (V)-оксиднинг ҳосил бўлиш иссиқлиги жуда катта, $360 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ га тенг. У фосфат кислотанинг ангидридидир.

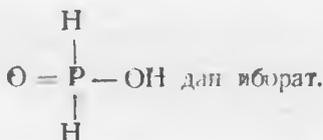
Дифосфор тетроксид P_2O_4 . Бу модда фосфор (III)-оксиднинг 200°C да парчаланишидан ҳосил бўлади:



Бу оксиднинг молекуляр оғирлиги асосида топилган формулаеи P_4O_6 билан ифодаланади. У сув билан реакцияга киришганда фосфат ва фосфит кислоталар ҳосил бўлади.

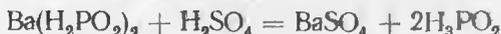
Фосфорнинг кислоталари. Фосфорнинг бир неча хил кислотаси маълум. Улардан фақат 5 тасини қараб чиқамиз.

1) Гипофосфит кислота H_3PO_2 ; унинг молекуляр тузилиши



Гипофосфит кислота аниони $H_2PO_2^-$ да фосфор атоми шакли бир оз ўзгарган тетраэдрнинг марказида, иккита кислород ва иккита водород атомлари тетраэдрнинг чўққиларида туради.

Эркин гипофосфит кислота барий гипофосфитнинг сульфат кислота билан ўзаро таъсирдан олинади:



(барий гипофосфитнинг ўзи эса оқ фосфорга барий гидроксид таъсирдан олинади).

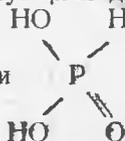
Тоза гипофосфит кислота оқ тусли кристалл модда, унинг зичлиги $d = 1.49 \text{ г/см}^3$, $26,5^\circ\text{C}$ да суюқланади. Гипофосфит кислотанинг ҳосил бўлиш иссиқлиги $145,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Тоза гипофосфит кислота со-

вуқда барқарор, лекин ифлосланган кислота тез бузилади. Агар, гипофосфит кислота 50°C дан юқори температурада қиздирилса, PH_3 , қизил фосфор, H_3PO_4 ва H_2 дан иборат аралашма ҳосил бўлади. У бир асосли кислота, унинг диссоциланиш константаси $K = 8,9 \cdot 10^{-2}$; сувда яхши эрийди. Гипофосфит кислота кучли қайтарувчи модда ҳисобланади. У ниҳоятда заҳарли. Фосфит кислота H_3PO_3 — фосфор (III)-оксид P_4O_6 нинг кислотасидир. Бу кислотани ҳосил қилиш учун фосфор (III)-хлориднинг гидролизидан фойдаланилади:



Фосфит кислота $70,1^\circ\text{C}$ да суюқланидиган рангсиз кристалл

модда. Унинг структура формуласи



шаклида ёзилади.

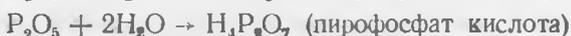
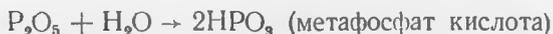
Фосфит кислота кучсиз кислоталар қаторига киради. H_2PO_3 қайтарувчи хоссага эга; масалан у, кумуш тузларини кумуш металига қадар қайтаради. H_2PO_3 қиздирилганда, парчаланиб ортофосфат кислота ва фосфин ҳосил қилади:



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.

167- §. Фосфат кислоталар. Фосфат ангидрид сув билан шиддатли реакцияга киришади. Реакция иссиқлик ажралиб чиқиши билан боради. Бир молекула P_2O_5 билан неча молекула сув бирикишига қараб уч хил фосфат кислота олиниши мумкин. Бу реакцияларини схематик равишда қуйидагича ёзиш мумкин:



Булар ичида сувга энг бойи ва энг муҳими ортофосфат кислотадир; уни тўғридан-тўғри фосфат кислота деб аталади. Фосфат кислота 42°C да суюқланадиган, ҳавода ёйилиб кетадиган қаттиқ жисм; унинг зичлиги $d = 1,88 \text{ г/см}^3$. Саноатда ишлаб чиқариладиган фосфат кислота қовушоқ суюқлик. H_2PO_4 қиздирилса, кислотадан сув чиқиб кетиб, аввал пирофосфат кислота, кейин метафосфат кислота ҳосил бўлади:



Аксинча метафосфат кислотага сув таъсир эттирилганда пиро — ва 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 кислота эритмасида эритишдан иборат:

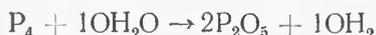


Ҳосил бўлган фосфат кислота филтратда қолади. Уни чуқмадан филтрлаш ёрдами билан сузиб олинади. Термик усулда эса аввал электр печларда фосфоритдан эркин фосфор олинади, сўнгра уни

қуйдириб фосфор (V)-оксид ҳосил қилинади. Бу моддага сув таъсир эттириб уни H_3PO_4 га айлантирилади.

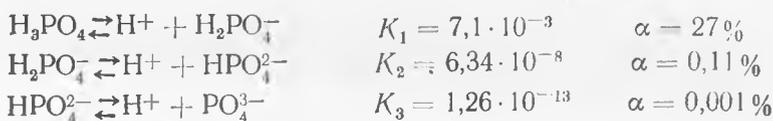
Термик усулда олинган фосфат кислота тозалиги ва концентрациясининг юқорилиги билан экстракция усулида олинган кислотадан анча юқори туради.

Фосфат кислота олишнинг келгусида ривож топадиган усули фосфор буғларини катализаторлар иштирокида сув билан оксидлашдан иборат:



Ҳосил бўлган P_2O_5 ортиқча сув буғи билан бирикчи H_3PO_4 га айланади; водород эса саноатнинг тегишли соҳаларига юборилади.

Ортофосфат кислота уч асосли кислота бўлиб, унинг диссоциланиш константалари ва даражалари қуйидаги қийматларга эга:



Фосфат кислота уч хил туз ҳосил қилади; масалан: KH_2PO_4 — калий дигидрофосфат (ёки бирламчи фосфат); K_2HPO_4 — калий гидрофосфат (ёки иккиламчи фосфат); K_3PO_4 — калий фосфат (ёки учламчи фосфат).

Гидрофосфатни қиздириш натижасида пирофосфат олиш мумкин; масалан:



Натрий пирофосфат қўрғошин тузлари эритмаси билан реакцияга киришганда қўрғошин пирофосфат $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ҳосил бўлади. Унга водород сульфид эритмаси таъсир эттириб пирофосфат кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ олинади.

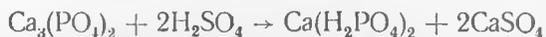
Пирофосфат кислота ортофосфат кислотага қараганда анча кучли кислотадир. У тўрт асосли кислота. Оғир металлларнинг пирофосфатлари (рух, қўрғошин ва мис пирофосфатларидан ташқари) сувда ёмон эрийди. Пирофосфат кислота ортофосфат кислотанинг конденсатланиш маҳсулотидир. Ортофосфат кислота конденсатланганида полифосфат кислоталар ҳам ҳосил бўла олади.

Метафосфат кислота — орто ёки пирофосфат кислотани қиздириш орқали олинади. У қовушоқ суyoқлик. Унинг тузлари метафосфатлар, масалан, натрий гексаметафосфат $\text{Na}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ «қаттиқ» сувларни юмшатишда ишлатилади.

168- §. Фосфорли ўғитлар. Фосфорнинг жуда кўп бирикмалари минерал ўғит сифатида ишлатилади. Лекин ўсимликлар фосфорнинг ҳар қандай бирикмасини ҳам ўзлаштиравермайди. Ўсимликлар, сувда ёки суюлтирилган органик кислоталарда эрий оладиган фосфорли бирикмаларнигина осон ўзлаштиради. Энг кўп қўлланиладиган фосфорли ўғитлар қуйидагилардир:

I. Фосфорит ёки апатит уни майини кукун ҳолатдаги фосфорит ёки апатитдан иборат. Бу ўғит таркибида 16 — 35 % га қадар P_2O_5 бўлиши мумкин. Лекин фосфорит уни ёки апатит унидаги фосфор — $Ca_3(PO_4)_2$ таркибли модда шаклида бўлади; бу модда сувда ёмон эрийди; шу сабабли кислотали бўлмаган тупроқларда фосфорит ёки апатит унини ўсимликлар кам ўзлаштиради.

II. Суперфосфат. Фосфорит ёки апатитнинг сульфат кислота билан ўзаро таъсиридан, сувда эрувчан фосфорли бирикма ҳосил бўлади:



Унинг таркибида 20% га қадар P_2O_5 бўлади (Қора-Тов фосфоритдан олинadиган суперфосфатда 14% P_2O_5 бўлади). Суперфосфат таркибидаги $Ca(H_2PO_4)_2$ сувда яхши эриши туфайли ўсимликлар уни яхши ўзлаштиради.

Кукунсимон оддий суперфосфат сақлаб қўйилганда нам тортиб мушлэшиб қолади. Бу эса уни машиналар ёрдамида тупроққа сочишни анча қийинлаштиради. Шу сабабли бу ўғит ёпишиб қолмайдиган донадор шаклда ишлаб чиқарилмоқда. Бундан ташқари суперфосфатга аммиак ёки карбамид ($CO(NH_2)_2$) қўшиб унинг сифатини яхшилаш мумкин. Суперфосфатнинг озиқли қиймати кам бўлгани учун ҳозирги вақтда уни ишлаб чиқариш анча камайтирилган.

III. Қўш суперфосфат таркиби фақат кальций дигидрофосфатдан иборат бўлган қимматли ўғитдир. Унинг таркибида 40 — 50% P_2O_5 бўлади. Қўш суперфосфат табиий фосфоритга концентрланган фосфат кислота таъсир эттириш йўли билан олинади:



Қўш суперфосфатга аммиак юбориб юқори сифатли ўғит — аммонийланган суперфосфат олинади.

IV. Преципитат. Сувда камроқ эрийдиган кальций гидрофосфатдан иборат бўлиб, кукун ҳолатдаги оҳақтошнинг фосфат кислота билан ўзаро таъсиридан олинади:



Преципитат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ оқ кукун бўлиб ҳавода сақланганда нам тортиб ёпишиб қолмайди. Унинг таркибида 30 — 35% P_2O_5 бўлади. Бу ўғитни кучсиз кислотали тупроқларга солинганда ўсимликлар яхши ўзлаштиради.

V. Термофосфатлар (ёки фтордан тозаланган фосфатлар). Табиий фосфоритни турли қўшимчалар (сода, поташ, натрий сульфат ва ҳоказолар) билан бирга юқори температурада суюқлантириб, фосфорит таркибидаги фтор йўқотилади. Бунинг натижасида таркибида 32% га қадар P_2O_5 бўлган ўғит термофосфат ҳосил бўлади.

Юқорида қўриб ўтилган фосфорли ўғитлардан ташқари, таркибида ҳам фосфор, ҳам азот, ҳам калий бўладиган мураккаб ўғитлар ҳам тайёрланади. Улардан аммофос $NH_4H_2PO_4$, днаммофос $(NH_4)_2HPO_4$, лейнафос $(NH_4)_2SO_4 \cdot (NH_4)_2HPO_4$ лар ана шундай азот

ва фосфорли мураккаб ўғитлардир. Аммофос таркибида 10% азот ва 50% P_2O_5 бўлади. Аммофос олиш учун фосфат кислота аммиак таъсирида нейтралланади:



Аммофос донодор маҳсулот сифатида чиқарилади.

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% N, 16% P_2O_5 ва 16% K_2O бўлади. Ҳозир Чирчиқ химия комбинатида турли хил мураккаб ўғитлар (СУМ—I, —II, —III, —IV лар) ишлаб чиқарилмоқда. Мураккаб ва суяқ ўғитлар тайёрлашда Қора-Тов фосфоритларини акад. М. Н. Набиев усулида нитрат кислота билан парчалаш ниҳоятда катта аҳамиятга эга.

Ўсимликларнинг нормал ривожланиши учун одатдаги ўғитлар таркибига кирадиган азот, фосфор ва калий элементларидан ташқари жуда оз миқдорда бўлса ҳам марганец, бор, мис, рух, молибден, кобальт ва бошқа элементлардан ҳам керак бўлади. Таркибида бундай элементлар бўладиган ўғитлар микроўғитлар деб аталади. Улар экин ҳосилини оширибгина қолмай, ўсимлик ҳамда ҳайвонларни турли касалликлардан ҳам сақлайди.

Микроўғитлар организмда биохимиявий процесслар 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 (куйиндилари) ерга солинганда улар тупроқ учун мисли, рухли, кобальтли ва молибденли микроўғитлар ролини бажаради. Баъзан бу элементларнинг тузларидан ҳам микроўғитлар сифатида фойдаланилади.

169- §. Даврий система V — группасининг қўшимча группача элементлари: ванадий, ниобий, тантал. Ванадий, ниобий ва тантал тўртинчи, бешинчи ва олтинчи катта даврларнинг оралик элементлари қаторига киради, чунки уларнинг *d*-орбиталларида учтадан электрон бўлиб, бу орбиталлар электронлар билан тўлмаган. Шу сабабли бу элементларнинг учаласи ҳам ўзгарувчан валентликлар намоён қилади: ванадийда 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 E_2O_5 бўлиб, бу оксидлар кислотали ангидрид хоссаларини намоён қилади. Бу учала элементнинг беш валентли ҳолатларига мувофиқ келадиган барча тузлари ва оксидлари уларнинг энг барқарор бирикмалари ҳисобланади.

Ванадий, ниобий ва танталда бешдан паст валентликлар ҳам учрайди. Бу жиҳатдан ванадий биринчи ўринда туради; ниобийда бешдан паст валентликлар камроқ, танталда ундан ҳам кам учрай-

ди. Демак. V — Nb — Ta қаторида тартиб номери ошган сайин паст валентлик ҳолатга мувофиқ келадиган бирикмаларнинг барқарорлиги камаяди; ваҳоланки P — As — Sb — Bi қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин паст валентликдаги бирикмаларнинг барқарорлиги ортади.

Агар беш валентли ҳолатларга мувофиқ келадиган ванадий, ниобий ва танталнинг тузлари эритмаларининг ҳар қайсисига кислотали муҳитда рух солинса, ванадийнинг валентлиги 5 дан 2 га, ниобийники бешдан 3 га қадар қайтарилади; лекин бу шароитда танталнинг валентлиги бешлигича ўзгармай қолади.

Ванадий фақат пентафторид VF_5 ни ҳосил қилади; унинг бошқа пентагалогенидлари йўқ; лекин ниобий ва танталнинг пентахлорид, ҳатто пентайодидлари ҳам бор.

170- §. Ванадий (Vanadium). Д. И. Менделеев даврий системасининг V группа *d*-элементи, тартиб номери 23; ат. оғирлиги 50,942. Барқарор изотоплари ^{53}V табиий V нинг 0,24 процентини ва ^{51}V табиий V нинг 99,76 процентини ташкил қилади. Электрон конфигурацияси



Ванадий 1830 йилда скандинавиялик олим Зеффстрем томонидан кашф этилган. Ванадий номи гўзаллик худоси Ванадис номидан келиб чиқади. 1834 йилда ванадий Уралдан чиқадиган рудалар таркибида топилган.

Ванадий Ер қобиғининг $1,6 \cdot 10^{-2}\%$ ини ташкил қилади. Лекин ванадий жуда тарқоқ элемент бўлганидан ванадий рудаларига бой йирик конлар учрамайди. Ванадийнинг 50 дан ортиқ минераллари мълум. Улардан энг муҳимлари қуйидагилар: Перу ва Аргентинада учрайдиган патронит VS_4 ; жануб-шарқий Африкада ва Австралияда учрайдиган ванадинит $Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$ минерали ва Колорадо ва АКШ да учрайдиган карнотит $K_2[UO_2]_2[VO_4]_2 \cdot 3H_2O$ минералларидир. Ванадийнинг анчагина миқдори титан — магнетитларда ниҳоятда кичик концентрацияда учрайди. Урал ва Керчдан чиқадиган темир рудаларида ҳам ванадий минераллари бўлади. Ўрта Осиёда учрайдиган туямунит минерали $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot H_2O$ да ҳам ванадий бор. Карнотитдан уран ва радий олганда ванадий қўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўлади.

Қора ва рангли металлургияда шлаклардан V_2O_5 ёки $FeVO_4$ ҳолатида анчагина миқдорда ванадий олинади.

Олиниши. Ҳозирги вақтда ванадий унинг оксидларини қайтариш йўли билан ва феррованадийни хлорлаш орқали олинади. Қайтарувчи сифатида кальций, магний, алюминий металлари ишлатилади.

Темир оксид билан ванадий (V)-оксиднинг 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:



Ниҳоятда тоза ванадий VJ_2 ни вакуумда электр токи таъсирида қиздирилган вольфрам симда парчалаш орқали олинади.

Хлорлаш методиди 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 кумуш-кул ранг тусли, юқори температурада суюқланидиган оғир металл. Ванадий қобиргалари марказлашган куб шаклида кристалланади ($a = 3,0382 \text{ \AA}$). Ванадийнинг солиштирма оғирлиги $5,98 \text{ г/см}^3$; суюқланиш температураси 1710°C билан 1826°C орасида ётади; қайнаш температураси 3396°C . Ванадий атомининг радиуси $1,36^\circ\text{A}$; V^{2+} нинг радиуси $0,72^\circ\text{A}$; V^{5+} нинг радиуси $0,4\text{A}$; V/V^{2+} жуфтнинг нормал потенциали — $1,2\text{в}$. Ванадий яхши механик хоссаларга эга: ванадийнинг физикавий 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 ҳолидаги ванадий кислородда равшан аланга бериб ёнади. Ванадий фақат юқори температурада кислород, азот, углерод ва галогенлар билан бевосита бирикади, чунки ванадийнинг сиртидаги ҳимоя парда 300°C дан юқорида емирилади.

Ванадий фторид кислотада, нитрат кислотада ва 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 тусли қаттиқ жисм, асос характерига эга. Ванадий (II)-оксидни олиш учун V_2O_5 1700°C да водород билан қайтарилади. VO кислоталарда эриганда икки валентли ванадий тузлари ҳосил бўлади. Унинг гидроксиди $V(OH)_2$ қўнғир тусга эга. Икки валентли ванадийнинг оддий тузлари, масалан, $VSO_4 \cdot 7H_2O$ бинафша рангли. Лекин унинг комплекс тузлари, 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 тусли қаттиқ жисм, кучсиз асос характерига эга. Уни ҳам, V_2O_5 ни водород ёки кўмир таъсирида қайтариш орқали олинади. Унинг гидроксиди $V(OH)_3$ яшил тусли ипр-ипр чўкма ҳолида ҳосил бўлади. Уч валентли ванадийнинг сульфати $V_2(SO_4)_3$ сариқ тусли кукун; у сувда эрмайди; ишқорий металлнинг сульфатлари билан қўш тузлар ҳосил қилади. Уч валентли ванадий бирикмалари ҳам жуда тез оксидланиб кетади.

Ванадий (IV)-оксид VO_2 тўқ бинафша тусли, амфотер харак-

терли қаттиқ жисм. Уни олиш учун V_2O_5 оксид кислота билан қайтарилади.

Ванадий (V)-оксид V_2O_5 660°C да суюқланадиган қоғоқ ранг қаттиқ жисм; у кислотали оксид V_2O_5 ванадий оксидлари ичида энг барқарор модда. Уни олиш учун аммоний метаванадатни қаттиқ қиздирилади:



V_2O_5 кучли кислотали муҳитда оксидлаш хоссаларини намойиш қилади; масалан, у водород хлоридни хлорга қадар оксидлайди.



V_2O_5 контакт усулда сульфат кислота олишда катализатор сифатида ишлатилади. Ванадат ангидрид V_2O_5 ишқорларнинг сувдаги эритмаларида эриб ванадат кислота тузларини ҳосил қилади.

Ванадий галогенлар билан VF_5 , VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 тузларни ҳосил қилади. Ванадий бирикмалари заҳарли.

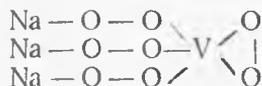
Одатдаги температурада ванадийга сув, суюлтирилган кислоталар ва ишқор эритмалари таъсир этмайди. Суюлтирилган водород хлорид 300°C дан юқорида ванадий билан реакцияга киришиб VCl_2 ва VCl_3 бирикмаларни ҳосил қилади.

Нитрат кислота ванадийни оксидлаб метаванадат кислота HVO_3 га айлантиради. Ҳосил бўлган метаванадат кислота $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 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 pH га боғлиқ. Бу кислоталарнинг тузлари ванадатлар маълум шароитда (мувофиқ pH ли муҳитда) ҳосил бўлади. Масалан, ортованадатлар (Me_3VO_4) pH=11,8—12,2 да, пированадатлар ($\text{Me}_4\text{V}_2\text{O}_7$) pH=10—11,8 да, метаванадатлар (MeVO_3) pH=7,5—10 да ҳосил бўлади. Эритмада водород ионлар концентрацияси ошганида, яъни pH камайганда ванадатлар полимерланиш ва конденсатланиш реакциялари натижасида ўз таркибини мураккаблаштириб юборади.

Ванадатларга кучли ишқорий муҳитда H_2O_2 таъсир этганда перокса бирикмалар ҳосил бўлади, масалан:



Бу тузнинг тузилиш формуласини қуйидагича ёзиш мумкин:



Кучсиз ишқорий муҳитда $\text{Me}_3[\text{VO}_6]$ таркибли пероксаванадатлар ҳосил бўлади. VO_2 га ишқорлар таъсир эттирилганда ванадатлар, масалан, $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ҳосил бўлади. VO_2 нинг кислоталар билан ҳосил қилган тузлари ванадиллар деб аталади, масалан, VO_2SO_4 ванадил сульфат, VOCl_2 — ванадил хлорид ва ҳоказо.

Ванадийнинг азотли бирикмаси ванадий нитрид VN иссиқга ва химиявий моддалар таъсирига чидамли, $2360^{\circ}C$ да суюқланадиган қаттиқ жисм. Ванадийнинг карбидлари V_5C , V_4C_3 , V_2C , VC лар электр токини ўтказиш ва металлларда эриш хоссасига эга. Уларнинг пўлатларда эрувчанлиги қотишма совитилганида камаяди, натижада яхши сифатли пўлат ҳосил бўлади.

Ванадийнинг силицид ва боридлари VSi_2 , VB , VB_3 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 проценти пўлатлар олиш учун кетади. Ванадий айниқса асбоб ва дастгоҳлар ясашга ишлатиладиган пўлатлар олишда кўп истеъмол қилинади. Ванадий чўянга ҳам қўшилади. Ундан ташқари, доимий магнит тайёрланадиган қотишмаларга ҳам ванадий қўшилади. Ядро реакторлари қуриш учун ишлатиладиган материаллар таркибига ҳам озгина ванадий қўшилади.

Химия саноатида (сульфат кислота олиш, органик синтезларда) ванадий бирикмалари катализатор сифатида ишлатилади. Улар қишлоқ хўжалик, медицина, тўқимачилик, лак-бўёқ, резина, шиша, керамика ва фото-кино саноатида ҳам ишлатилади.

171- §. Ниобий ва тантал. Ниобий; $Z = 4,1$ атом оғирлиги 92,906.

Ниобийнинг фақат битта табиий изотопи Nb маълум. Ниобийнинг электрон конфигурацияси $KLM4s^24p^64d^45s^1$; ниобий Ер пўстлоғининг $2 \cdot 10^{-4}$ % ни ташкил қилади.

Тантал; $Z = 73$, атом оғирлиги 108,948. Тантал иккита табиий изотопга эга: Ta (табиатдаги танталнинг 0,0123 процентини ташкил қилади) ва Ta (табиий танталнинг 99,9877 процентини ташкил этади). Танталнинг электрон конфигурацияси $KLMN5s^25p^65d^36s^2$. Тантал Ер пўстлоғининг $2,10^{-5}$ процентини ташкил қилади.

1802 йилда швед олими Эксберг Скандинавия ва Финландия минераллари таркибида янги бир элемент топиб, уни грек афсонасининг қаҳрамони Тантал номи билан атади, чунки бу элемент кислоталар таъсирига ниҳоятда чидамли эканлиги маълум бўлган эди.

Тантал ўз хоссалари билан 1801 йили топилган колумбийга жуда ҳам ўхшаш бўлиб чиқди. Кўп олимлар (шулар жумласидан Берцелиус ҳам) тантал билан колумбийни бир элементнинг турли кўринишлари деб ўйладилар. Аслини олганда, 1801 йили топилган колумбий ва 1802 йили топилган тантал, бу икки элементнинг аралашмалари эди.

1844 йили Розе бир минералда ҳам тантал, ҳам колумбий элементларининг борлигини аниқлашга муваффақ бўлди. У колумбийни ниобий (бу ном Танталнинг қизи Ниобея номидан олинган) деб атади.

Марьяняк 1865 йили тантал билан ниобийни бир-биридан ажратиш учун фторид методни кашф қилди; тоза тантал 1903 йилда, тоза ниобий 1907 йилда олинди.

Ниобий ва тантал табиатда колумбит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{NbO}_3)_2$ ва танталит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{TaO}_3)_2$ минераллари ҳолида учрайди.

Олиниши. Тантал ва ниобий оксидларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари ниҳоятда катта қийматга эга Nb_2O_5 нинг ҳосил бўлиш иссиқлиги $455 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, Ta_2O_5 ники $499 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Шу сабабли ниобий ва тантални уларнинг оксидларидан олиш анча қийин. Тантал ва ниобий оксидлари алюминий билан қайтарганда ҳосил бўлган тантал ёки ниобийнинг 50 проценти шлакга ўтиб кетади. Кремне-термиядан фойдаланиш ҳам ноқулай, чунки тантал оксид кремний таъсиридан қайтарилмайди. Шунинг учун тантал ва ниобий металлари шу металлларнинг комплекс фторидларини натрий метали билан қайтариб олинади:



Ундан ташқари, ниобий ва тантал суюқлантирилган $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ + Nb_2O_5 ва $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ + Ta_2O_5 аралашмаларни электролиз қилиш йўли билан ҳам олинади.

Ниҳоятда тоза ниобий ва тантал олиш учун бу элементларнинг йодидлари термик парчаланadi. Тозалаш учун вакуумда зоналар бўйлаб суюқлантириш методидан ҳам фойдаланилади.

Пўлатлар таркибига қўшилади: ан ферронниобий ва ферротантал олиш учун ниобий ва тантал рудаларининг концентрати электр печда суюқлантирилиб, алюминотермик усулда қайтарилadi.

Ниобий ва танталнинг ҳоссалари. Ниобий ва тантал худди ванадий каби оқ металлardир.

Ниобийнинг солиштирма оғирлиги $8,58 \text{ г/см}^3$, танталники $16,69 \text{ г/см}^3$; уларнинг бошқа физикавий ҳоссалари 23-жадвалда келтирилган.

23-жадвал

Ниобий ва танталнинг физикавий ҳоссалари

Элемент	Суюқ. t	Қайнаш. t	t_1 э. в. ҳисобида	Атом радиуси, Å ҳисобида	Ион радиуси, Å ҳисобида
Ниобий	2468°	4300°	6,88	1,48	0,74(Nb^{4+}); 0,66(Nb^{5+})
Тантал	2998°	5296	7,88	1,48	0,66(Ta^{5+})

Бу жадвалдан кўриниб турибдики, ниобий ва танталнинг атом радиуслари бир-бириникига тенгдир; Nb^{5+} нинг ион радиуси Ta^{5+} никига тенг.

Ниобий ва тантал ҳажмий марказлашган куб шаклида кристалланади. Бу металлларнинг механик хоссалари уларнинг тозалик даражасига боғлиқ. Уларнинг таркибида водород, углеводород, азот ва кислород бўлса, металлнинг мўртлиги ортиб кетади.

Ниобий ва тантал юқори температурада кислород, азот, углевод ва галогенлар билан реакцияга киришади. Одатдаги температурада бу металлларнинг сирти пишқик оксид пардалар билан қопланганлиги сабабли улар химиявий агентларга нисбатан чидамлидир. Улар совуқда фақат фтор билан реакцияга киришади. Бу икки металлнинг энг қимматбаҳо хусусияти шундаки, бу металлларга кислоталар (концентрланган нитрат кислота, ҳатто зар суви) таъсир қилмайди. Айниқса тантал кислоталар таъсирига бардош беради. Тантал ўзининг чидамлилиги жиҳатидан платина билан бир ўринда туради.

Ниобий ва тантал нитрат кислота билан фторид кислотанинг аралашмасидагина эрий олади. Суюқлантирилган ишқорлар ниобийга, айниқса танталга кам таъсир этади.

Ниобий ва тантал ўзларининг барқарор бирикмаларида +5 га тенг валентлик намоён қилади. Уч ва тўрт валентли ниобийнинг бирикмалари уч-тўрт валентли ванадий бирикмаларига қараганда анча беқарор бўлади. Умуман ниобий ва тантал +1, +2, +3, +4 ва +5 валентли бўлиши мумкин. Агар бирор танталли бирикмада танталнинг валентлиги +5 дан паст бўлса, бу бирикма ниҳоятда беқарор бўлади.

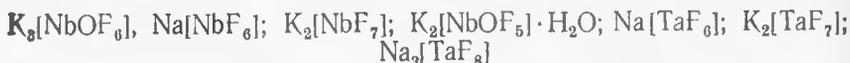
Ниобий ва танталнинг юқори оксидлари Nb_2O_5 ва Ta_2O_5 кислота характериға эга. Уларга ишқор қўшиб қиздирилса, ниобат ва танталлатлар ҳосил бўлади. Бу икки оксид сувда эримайди ва юқори температураларда суюқланади. Бу икки оксидга мувофиқ келадиган ниобат ва танталат кислоталарнинг таркиблари $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ ва $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ формулалари билан ифодаланади. Ниобий ва тантал водородни ютиш хоссасига эга. Водороднинг ниобий ва танталга ютилиши температура ортганида 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. Бу оксидлар ичида энг барқарорлари Nb_2O_5 ва Ta_2O_5 лардир.

Ниобий ва тантал галогенидлар билан оддий ва комплекс галогенидлар ҳосил қилади. Бу элементларнинг хлоридларини ҳосил қилиш учун уларнинг оксидларига $COCl_2$, CCl_4 , S_2Cl_2 таъсир эттирилади.

Бу элементларнинг галогенидлари сувда гидролизланганда қисман учувчан оксигалогенидлар (масалан, $NbOCl_3$) ҳосил бўлади.

Ниобий (V)-фторид ва тантал (V)-фторид, ортиқча миқдордаги калий (ёки натрий) фторид билан реакцияга киришиб комплекс фторидларни ҳосил қилади; уларнинг формулалари қуйидагича:



Гептафтор танталат $K_2[TaF_7]$ сувда кам эрувчан модда. Тантални ниобийдан ажратишда бу тузнинг ана шу хоссасидан фойдаланилади.

Кислоталарнинг таъсир этиши. Ниобатлар кучли кислоталар билан реакцияга киришганда $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ таркибли модда ҳосил бўлади. Танталнинг ҳам шундай таркибли бирикмаси $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ олинган.

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 нуқтаси $3500^\circ C$) Ta_2N (суюқланиш температураси $3100^\circ C$); TaC (суюқланиш температураси $3875^\circ C$) ва бошқалар киради.

Бу моддалар жуда қаттиқ ва юқори температураларда суюқланади. Ниобий ва танталнинг карбидлари амалий аҳамиятга эга бўлиб, улар вольфрам карбид билан бир қаторда пўлатларга қўшилади.

XVII боб

ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ ТЎРТИНЧИ ГРУППАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

172- §. Умумий характеристика. Даврий системанинг IV группаси ҳам икки группачадан иборат; асосий группачага углерод C, кремний Si, германий Ge, қалай Sn ва кўрғошин Pb киради; кўшимча группачани титан Ti, цирконий Zr ва гафний Hf ташкил этади. IV группа элементлари яна *типик элементлар* группачаси (углерод, кремний), германий группачаси (германий, қалай, кўрғошин) ва титан группачасига (титан, цирконий, гафний) бўлинади. IV группанинг асосий группача элементлари ўз бирикмаларида икки хил -2 , $+4$ га тенг оксидланиш даражада намоён қилади. Углероддан кўрғошинга ўтган сайин, бу элементларнинг $+2$ га тенг оксидланиш даражаси мустаҳкамлана боради. Углерод ва кремний фақат CO ва SiO дагина $+2$ га тенг оксидланиш даражасига эга. Бу икки элемент ўзларининг кўпчилик бирикмаларида $+4$ га тенг оксидланиш даражаси намоён қилади.

Ge(OH)₂, Sn(OH)₂ ва Pb(OH)₂ таркибли гидроксидлар — амфотер бирикмалар бўлиб, уларнинг асосли хоссалари Ge дан Pb га томон кучайиб боради. Ge(OH)₂ нинг эритмаларида кислота тарзида диссоциланиш кучлироқ ифодаланган бўлиб, Pb(OH)₂ эритмада, кўпроқ асослар каби диссоциланади. Таркибида икки валентли германий бўлган бирикмалар кучли қайтарувчи хоссани намоён қилади; тўрт валентли кўрғошин бирикмалар эса кучли оксидловчилардир.

IV группадagi асосий группача элементларининг плюс тўрт зарядли ионлари радиуси икки зарядли ионлари радиусидан кичик: $R_{\text{IV}^{4+}} < R_{\text{III}^{3+}}$; шу сабабдан $\text{Э}^{4+}-\text{O}$ боғланиши $\text{Э}^{2+}-\text{O}$ боғланишга қараганда анча мустаҳкам. Демак, ўз таркибида $\text{Э}^{4+}-\text{O}-\text{H}$ радиус группасига эга бўлган моддалар кислотали хоссалар намоён қилмоғи лозим.

Тўрт валентли углероднинг гидроксиди H_2CO_3 (карбонат кислота) ниҳоятда кучсиз кислотади. H_4SiO_4 , $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$, $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ таркибли гидроксидлар янада кучсиз кислоталар ҳисобланади. Бу кислоталар ўз таркибидаги сувни чиқариб осонгина парчаланadi; лекин уларнинг тузлари анча барқарор моддалардир. Тўрт зарядли Ge^{4+} , Sn^{4+} ва Pb^{4+} ионлари ўзларининг ташқи қава-тида 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 ўзгарishi ана шунга боғлиқдир.

Биз бу ерда диагонал ўхшашликни учратамиз. Чунончи Si^{4+} ўз хоссалари билан V^{3+} га ўхшайди. Кремний ҳам, бор ҳам изополи-кислоталар ҳосил қилади.

IV группанинг барча асосий группача 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 олинган; у ҳам бўлса, ниҳоятда беқарор модда.

Бу группача элементларининг водородли бирикмаларидан бирон-таси ҳам кислотали хоссага эга эмас; бу ҳол биз кўриб чиқаётган элементлар ўзларининг водородли бирикмаларида юқори валентлик намоён қилишидан келиб чиқади.

Тўртинчи группанинг қўшимча группачаси элементлари титан, цирконий ва гафний ҳам, 4 га тенг бўлган оксидланиш даражасига эга. Уларнинг $\text{Э}(\text{OH})_4$ таркибли гидроксидлари амфотер хоссали бирикмалардир. Уларнинг кислотали хоссалари титандан гафнийга томон сусайиб боради. Бу элементлар водород билан бирикмалар ҳосил қилмайди.

173- §. Углерод. $Z = 6$. Электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^2$. Барқарор изотоплари: $^{12}_6\text{C}$ (табиий углероднинг 98,89 %) $^{13}_6\text{C}$ (табиий углероднинг 1,11 проценти) $^{14}_6\text{C}$ углероднинг радиоактив изотопи бўлиб, унинг ярим емирилиш даври 5600 йил. У паст энергияли β -нурлар чиқариб парчаланadi. Углероднинг бу изотопи ҳавонинг устки қаватларида азотнинг нейтронлар билан тўқнашуви натижасида ҳосил бўлади:



Бу ядро реакциясининг боришига космик нурлар ёрдам беради. Реакция натижасида ҳосил бўлган ^{14}C ҳавода эркин ҳолатда бўлмайди, балки у кислород билан бириктириб $^{14}\text{CO}_2$ оксидига айланиб кетади. Ҳосил бўлган карбонат ангидрид C нинг асосий изотопи ^{12}C нинг (IV)-оксиди билан биргаликда биологик процессларда иштирок этиб, ўсимликларга ютилади; шунинг учун ҳам ўсимликлар маълум даражада радиоактивлик намоян қилади. Агар ўсимлик биологик процессдан четлаштирилса, унинг радиоактивлиги камая боради ва 5600 йилдан кейин ўсимликнинг радиоактивлик қуввати икки мартаба пасаяди. Шунга асосланиб археологлар ердан топиладиган қазилма ёғоч буюмларнинг радиоактивлигини ўлчаш асосида ўша ёғоч буюмнинг «ёшини» аниқлайди.

Углероднинг турғун изотопи ^{12}C ниҳоятда катта аҳамиятга эга; у органик оламнинг деярли ҳаммасини ташкил этади. ^{13}C ҳам маълум даражада аҳамиятга сазовордир, чунки у ЯМР спектр ҳосил қила олади; ваҳоланки ^{12}C бундай спектрни бермайди. Ер пўстлоғида углероднинг оғирлик проценти 0,1% га тенг.

Эркин углерод иккита аллотропик шакл — ўзгариш (олмос ва графит) ҳолларида маълум. Углерод табиатдаги минераллар ва органик моддалар таркибида учрайди.

Минераллар оламида углерод асосан карбонатлар (сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3\text{CaCO}_3$, оҳактош CaCO_3 , витерит BaCO_3 , темиршпат FeCO_3 ва бошқалар) ҳолида учрайди. Сувда кальций, магний ва қисман темирнинг гидрокарбонатлари $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ эриган ҳолда бўлади.

CO_2 ҳажм жиҳатидан ҳавонинг 0,03—0,06 процентини ташкил қилади.

Органик моддалар таркибида албатта углерод бўлади. 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. Тошкўмир — қадимий ўсимлик ва ҳайвонлар организмнинг катта босим остида, юқори температурада ҳавосиз жойда чиришидан минг-минг йиллар давомида ҳосил бўлган маҳсулотдир. Тошкўмирнинг энг кўҳна ҳолдаги кўриниши антрацит бўлиб, унинг таркибида 75—90% C , 6% гача H , 5—1,8% O ва 1,5% га қадар N бордир. Қўнғир кўмирда углероднинг миқдори 65—75% га қадар бўлади.

Нефть — суюқ қазилма ёқилғи. Унинг таркибини асосан турли углеводородлар, 10—20% ини «асфальт моддалар» ташкил этади. Асфальт моддалар таркибида углерод ва водороддан ташқари олтингургурт ва кислород ҳам бор.

Табиий газ асосан метандан иборат. СССР да табиий газ жуда кўп жойда (Баку, Грозний, Саратов, Бухоро ва бошқа конлар)да учрайди.

Ёнувчи сланецлар — таркибида ёнувчан органик моддалар бўлган чуқинди жинслардан иборат, қуруқ сланецда органик мод-

данинг миқдори ҳатто 75% га боради. Ёнувчи сланецлар амалий аҳамиятга эга.

174- §. Углероднинг хоссалари. Углероднинг ионланиш потенциаллари $I_1 = 11,3$, $I_2 = 24,4$, $I_3 = 47,9$, $I_4 = 64,5$, эв. унинг НЭМ $\Rightarrow 2,5$; С нинг атом радиуси $0,77\text{\AA}$; C^{4+} нинг радиуси $0,2\text{\AA}$; C^{4-} нинг радиуси $2,6\text{\AA}$.

24-жадвал

Углерод шакл ўзгаришларининг энг муҳим физикавий хоссалари

Муҳим хоссалари	Олмос	Графит	Аморф углерод (қурум)
ранги	рангсиз	қул ранг	қора
зичлиги	3,514	2,255	1,8
Моос шкаласидаги қаттиқлиги	10	0,5—1	—
Ёниш иссиқлиги (ккал/кг ҳисобида)	7843	7826	8098

Углероднинг барча шакл ўзгаришлари ҳидга ҳам, мазага ҳам эга эмас; улар сувда ҳам, органик эритувчиларда ҳам эримайди.

Олмос рангсиз, тиниқ қаттиқ жисм, у ёруғлик нуруни кучли равишда синдиради (олмоснинг ёруғликни синдириш константаси 2,5 га тенг); олмосга α -нурлар тушганида флюоресценция ҳодисаси намоён бўлади. Олмоснинг оғирлиги караталар билан ўлланади. 1 карата 0,2 г га яқин келади. Ердан топилган энг катта олмос «Кулинан»нинг оғирлиги 3024 каратани ташкил қилади. Уни жанубий Африкада Кулинан исмли ишчи топган.

Тиниқ ва рангсиз олмослардан ташқари хира (тиниқмас) олмослар ҳам учрайди; улар карбонадо ва борт номи билан юритилади. Бундай олмослар техникада кенг қўлланилади.

Тиниқ олмосларни силлиқлаб «бриллиантлар» тайёрланади. Олмос углероднинг мустақкамлиги камроқ модификацияси бўлиб, у ҳатто юқори температурада ҳам ниҳоятда секинлик билан графитга айланади. Юзларча йиллар давомида ҳам олмосда ҳеч қандай ўзгариш рўй бермайди.

Ҳозирги замонда олмосларни саноат миқёсида графитдан сунъий йўл билан олинмоқда. Бу процесс юқори температура ($2000\text{—}4000^\circ\text{K}$), катта босим ($60\text{—}120$ минг атмосфера) ва суяқ ҳолатдаги металл катализаторлар (Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt ва Ta) иштирокида олиб борилади.

Графит — қул ранг тусли қаттиқ жисм бўлиб, қўл билан ушлаганда худди ёғлиқ буюм каби сезилади. У, олмоснинг аксича, табиятда катта-катта графит уюмлари ҳолида учрайди. Сибирь, Шири 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, металлларни суюқлантириш учун тигеллар тайёрланади. Графит сурков мойлари, қора бўёқлар тайёрлашда ҳам ишлатилади.

Графитни сунъий йўл билан олиш учун кокс ва қумдан тайёрланган бўтқасимон аралашма электр печда 1—2 сутка давомида куйдирилади.

Сунъий графит атом реакторларда нейтронлар ҳаракатини су-сайтирувчи восита сифатида ва электродлар тайёрлаш учун ишлатилади.

Қурум — аморф кўмирнинг энг оддий кўринишидир. Кокс, суяк кўмири, ҳайвон кўмири ҳам аморф кўмир ҳисобланади. Аморф кўмирлар табиатда учрамайди; уларни фақат сунъий йўллар билан олинади. Масалан, қорақуя (қурум) нафталин, бензол, керосин, чирк ва баъзи табиий газларни ёндириш натижасида ҳосил қилинади.

Қурум қора бўёқ, туш олишда ва каучукдан резина буюмлар тайёрлашда кенг қўлланади.

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. Пистакўмир металлургияда қайтарувчи сифатида, шунингдек химия саноатида, ҳарбий ишда ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилади.

Кокс — тошкўмирни ҳавосиз жойда қиздириш (яъни қуруқ ҳайдаш) орқали олинади.

Суяк кўмири — суякларни ҳавосиз жойда қиздириш йўли билан олинади. Унинг таркибда кальций фосфат ва 10—15% угле-род бўлади. Ҳайвон кўмири — ҳайвон қонини ёки ҳайвон орга-низмининг бирор қисмини поташ билан ҳавосиз жойда қиздириш орқали олинади. Бу кўмирлар — рангли, ҳидли моддаларни яхши ютиши сабабли техникада адсорбент сифатида кенг қўлланилади.

175- §. Углероднинг химиявий хоссалари. Углероднинг барча аллотропик шакл ўзгаришлари ҳам химиявий жиҳатдан анча чидамли ва инерт моддалардир.

Олмосга фақат фтор, кислород ва зар суви таъсир этади: 800°C дан юқорида олмос фтор билан бирикиб, углерод (IV)-фторидни, кислород билан эса карбонат ангидридни ҳосил қилади. Юқори тем-пературада кучли оксидловчилар (перхлоратлар, перманганатлар, хлоратлар, дихроматлар) ҳам олмосни оксидлай олади. Олмосга кис-лоталар, ишқорлар ва металллар таъсир этмайди.

Графит химиявий реагентлар таъсирига олмосдан кўра осонроқ йўлиқади. Графит кислородда ёниб карбонат ангидридга айла-нади.

Углерод ўзининг бирикмаларида асосан тўрт (ва СО да икки) валентли бўлади. Углероднинг CH_4 , CCl_4 каби бирикмаларида sp^3 — гибридланиш юзага чиқади. Кўмирга химиявий реагентлар аморф графитга қараганда ҳам кучлироқ таъсир этади.

Углероднинг атомлари ўзаро бирикиб углерод атомларидан иборат жуда барқарор занжирларни ҳосил қила олади. Углерод атомлари

Ca_2C_2 , Cu_2C_2 , BaC_2 , CaC_2 , BeC_2 , ZnC_2 , Au_2C_2 , Ag_2C_2) деб икки группага ажратиш мумкин. Ag_2C_2 ва Cu_2C_2 таркибли ацетиленидлар беқарор моддалар бўлиб, қиздирганда портлайди. Металл тузлари эритмаларига ацетилен юбориш орқали ацетиленидлар олинади.

Метанидларда углероднинг оксидланиш даражаси — 4, ацетиленидларда — 1 дир.

Итрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий ва уран каби металллар MC_2 таркибли карбидлар ҳосил қилади. Бу карбидларда металлнинг оксидланиш даражаси + 2 га тенг. Улар гидролизланганда CH_4 , C_2H_4 ва C_2H_2 каби газлар ҳосил бўлади.

Интерметалл карбидлар. Титан, цирконий, гафний, ванадий, небий, тантал ва молибден каби d = элементлар углерод билан MC ва MC_2 таркибли карбидлар ҳосил қилади. Бу карбидларда металл ўзининг структурасини ўзгартирмайди; углерод атомлари металл атомлариаро бўшлиқларга жойланади. Интерметалл карбидлар электр тоқини худди металл каби яхши ўтказиши; улар жуда қаттиқ ва 3000—5000°C лардагина суюқланади. Кичик атом радиусли d = элементларнинг (Cr, Fe, Ni, Co, Ru) карбидлари ҳосил бўлганда металлнинг кристаллик панжараси ўз структурасини бирмунча ўзгартиради. Уларнинг формуллари Fe_3C , Co_3C , Ni_3C , Ru_3C лар билан ифодаланади. Улар сувда гидролизланганда таркибида C — C занжирлари бўлган углеводородлар ҳосил бўлади.

177- §. Углероднинг кислородли бирикмалари. Углерод кислород билан учта оксид ҳосил қилади: а) углерод (II)- оксид CO (ёки моноксид), б) углерод (IV)- оксид CO_2 (ёки диоксид), в) углерод субоксид C_3O_2 .

Углерод (IV)- оксид (диоксид) CO_2 (уни карбонат ангидрид деб юритилади) углероднинг кислород атмосферасида тўлиқ ёнишидан ҳосил бўлади. Табиатда CO_2 органик моддаларнинг чириши, бижғиши ва куйиши каби суств оксидланиш процесслари натижасида ҳосил бўлади. Инсон ва ҳайвонларнинг қонида содир бўладиган суств оксидланиш процессларида ҳам, органик моддалар (ёғоч, нефть, кўмир) ёнганда ҳам CO_2 пайдо бўлади.

Лабораторияда CO_2 , CaCO_3 билан HCl нинг ўзаро таъсиридан олинади. Бу реакция Кипп аппаратида амалга оширилади. Техникада CO_2 оҳактошни куйдириб оҳак олишда қўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўлади:



Углерод (IV)- оксид рангсиз газ бўлиб, унинг салгина ширин мазаси ва ўзига хос ҳиди бор. CO_2 нинг графитдан ҳосил бўлиш иссиқлиги $94 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ га тенг. CO_2 нинг нормал шароитдаги зичлиги 1,977 г/л; ҳавога нисбатан зичлиги 1,53. Углерод (IV)- оксид осонлик билан суюқ ҳолатга ўтади, чунки унинг критик температураси 31,3°C, критик босими 72,9 атм дир. CO_2 қаттиқ совитилганида қор каби оқ тусли қаттиқ жисмга айланади; суюқ CO_2 тез буғланганда ҳам қаттиқ CO_2 ҳосил бўлади. Қаттиқ карбонат ангидрид нормал

босимда — 78,5°C да суюқланмасдан туғридан-туғри газ ҳолатга ўтади. Қаттиқ CO₂ 5 *атм* босимда — 56,7°C да суюқланади. Қаттиқ CO₂ ни «қуруқ муз» деб аталади. Суюқ CO₂ ўзидан электр токини ўтказмайди.

CO₂ одатдаги шароитда бошқа моддаларнинг ёнишига ёрдам берайди. Лекин актив металллар CO₂ атмосферасида ёнишни давом эттиради; масалан:



Чўғ ҳолатдаги кўмир билан CO₂ реакцияга киришиб CO га айланади. CO₂ 3000°C да углерод (II)-оксид билан кислородга айланади.

Углерод (II)-оксид (ёки углерод моноксид) жуда зўхарли, рангсиз, ҳидсиз газ. Унинг нормал шароитдаги зичлиги 1,25 *г/л* (ҳавога нисбатан зичлиги 0,97); критик температураси — 140,2°C, критик босими 34,6 *атм*. Нормал босимда — 191,5°C да суюқ ҳолатга айланади; — 205°C да қотади.

CO молекуласида углерод атоми билан кислород атоми орасида асосан ковалент боғланиш вужудга келади. Валент боғланишлар назариясига кўра CO нинг тузилиш формуласи :C::O: дан иборат, яъни унда учта ковалент боғланиш бор. CO фарқсиз оксидлар қаторига киради. У сувда ёмон эрийди, ишқорлар билан реакцияга киришмайди, тузлар ҳосил қилмайди, лекин оксидланади:



Бу реакциянинг мувозанати 1000° дан пастда ўнг томонга, 1000° дан уқорида чап томонга силжийди.

Хлор таъсирида CO оксидланиб фосген COCl₂ га айланади.

Углерод (II)-оксид жуда кўп металлларнинг оксидларини ва тузларини эркин металлга қадар қайтара олади; масалан:



CO баъзи *d*-элементлар билан бирикиб, металл карбониллар номли комплекс бирикмаларни ҳосил қилади. Масалан, Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, Cr(CO)₆ ва ҳоказо. Металл карбониллар суюқлик ёки қаттиқ жисм шаклида бўлади. Карбониллар қиздирилганида координацион боғланиш узилиб, CO ва металл ажралиб чиқади. Масалан:

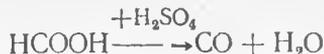


Техникада тоза металллар олишда шу хилдаги реакциялардан фойдаланилади. VIII группа металлларининг карбониллари кўпинча катализатор сифатида ишлатилади.

Углерод (II)-оксид мис (I)-хлориднинг сувдаги эритмаси билан CuCl·CO·2H₂O таркибли комплекс ҳосил қилади. Бу ҳодисадан фойдаланиб газлар CO дан тозаланади.

CO қондаги гемоглобин билан бирикканда гемоглобин ўзининг кислород ютиш қобилиятини йўқотади; натижада организм заҳар-

ланиб қолади. Шунинг учун таркибида озгина (0,1—0,01%) СО бўлган ҳаво билан нафас олиш кишини ҳалок қилади. СО ли ҳаводан нафас олишга йўл қўядиган газ — ниқобларда одатдаги актив кўмирдан ташқари яна гопкалит ($MnO_2 + CuO$) ҳам бўлади. Лабораторияда СО олиш учун чумоли ёки оксалат кислотага концентранган H_2SO_4 таъсир эттирилади:



Сариқ қон тузига концентранган сульфат кислота қўшиб қиздирилганда ҳам СО ҳосил бўлади.

Техникада СО ни кўп миқдорда генератор газы, сув газы ва аралаш газ тарзида олинади:

а) генератор газы олиш учун кўмир ҳавода чала ёндирилади:



Генератор газынинг ўртача таркиби: 25% СО, 70% N_2 , 4% CO_2 яна оз миқдорда CH_4 , O_2 ва H_2 дан иборат. Генератор газынинг иссиқлик бериш қобилияти $797—1096 \frac{\text{ккал}}{м^3}$;

б) сув газы олиш учун чўғ ҳолатдаги кўмирга сув буғи юборилади:



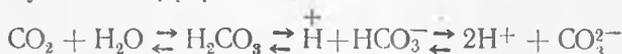
Сув газынинг таркибида 40% СО, 50% H_2 , 5% CO_2 , 4% N_2 , 1% бошқа газлар бордир. Сув газынинг иссиқ бериш қобилияти $2788 \frac{\text{ккал}}{м^3}$.

Сув газы ҳосил бўлиш реакциясини давом этиб туриши учун аввал тош кўмир ёндирилади; ёниш реакциясидан чиққан иссиқлик кўмирни чўғ ҳолатига ўтказилади. Бундан кейин ҳаво юборишни тўхтатиб, сув буғи берилади; чўғ совиши билан, сув буғи бериш тўхтатилиб, яна ҳаво юборилади;

в) агар чўғ ҳолатдаги кўмирга ҳам ҳаво, ҳам сув буғи юборилса, аралаш газ ҳосил бўлади. Унинг ўртача таркиби: 30% СО, 15% H_2 , 5% CO_2 ва 50% N_2 дан иборат. Унинг иссиқлик бериш қобилияти $1295 \frac{\text{ккал}}{м^3}$ га тенг.

178- §. Карбонат кислота ва унинг тузлари. Углерод (IV)- оксид кислотали оксиддир.

1 атм босимда 100 л сувда: 0°C да 171 л, 10°C да 119 л ва 20°C да 88 л CO_2 эрийди. Босим ортганда CO_2 нинг сувда эрувчанлиги ортади. Унинг сувдаги эритмасида молекуляр ҳолдаги CO_2 , гидрокарбонат ион HCO_3^- , карбонат ион CO_3^{2-} , карбонат кислота, H_2CO_3 бўлади. Эритмада қуйидаги тенглама билан ифодаланадиган мураккаб мувозанат қарор топади:



Карбонат кислотанинг диссоциация константлари 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 карбонатлар қато ига Na_2CO_3 (сода), K_2CO_3 (поташ), CaCO_3 (оҳактош, оқ бўр, мәрмар), BaCO_3 (огир шпат) ва бошқалар киради. Гидрокарбонатлардан NaHCO_3 (ичимлик сода), $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (кальций гидрокарбонат) ва ҳоказоларни кўрсатиб ўтаммз.

Гидрокарбонатлар сувда яхши эрийди; фақат ичимлик содагина сувда нам эрийди.

Гидрокарбонатлар қуруқ ҳолатда бўлмасин, эритмада бўлмасин, қиздирилганда парчаланиб карбонатларга айланади; маселан:



Ишқорий металлларнинг ва аммонийнинг карбонатларитина сувда яхши эрийди; қолган металлларнинг карбонатлари сувда ёмон эрийди.

Ишқорий металл карбонати қаттиқ қиздирилганда суюқланади; бошқа металлларнинг карбонатлари эса, қаттиқ қиздирилганда тегишли металлнинг оксиди билан карбонат ангидридга парчаланати. Барча карбонатларга сульфат, хлорид, нитрат ва сирка кислоталар таъсир эттирилганда карбонат ангидрид ажралади.

Карбонатлар сувда эритилганда гидролизга йўлиқиб, ишқорий—реакция намоён қилади. Аммоний карбонат анча беқарор модда, у эритмада диссоциланади, гидролизланади ва яна нессинлик таъсиридан парчаланиб NH_3 чиқариб туради.

Сода таркибида 100—96% Na_2CO_3 бўлган маҳсулот сода деб юритилади. Соданинг бир неча кўриниши бор: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ —кристалл ҳолатдаги сода, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —кристалл-карбонат, Na_2CO_3 —кальциналланган сода, Na_2CO_3 нинг кукуни сувсиз сода деб аталади; NaHCO_3 ичимлик содадир. Ҳозир сода ум усулда ишлаб чиқарилади: а) Леблан усули, б) Сольвей усули, в) Электрлитик усул.

а) Леблан усулининг моҳияти қуйидагилардан иборат; 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.

Бу вақтда қуйидаги реакциялар содир бўлади:



Ҳосил бўлган маҳсулот сув билан аралаштирилади, буглатиб қаттиқ маҳсулот олинади; сўнгра уни қаттиқ қиздириб кальциналланган сода Na_2CO_3 тайёрланади.

Леблан усулда олинган сода таркибида 97% га қадар Na_2CO_3 бўлади.

Сода ишлаб чиқаришнинг қўшимча маҳсулотлари HCl ва CaS бўлиб, уларнинг биринчиси хлорид кислота тайёрлаш учун кетади; иккинчисидан эса олтингугурт олинади.

б) Сольвей усули натрий гидрокарбонатнинг сувда ёмон эрувчанлигига асосланган.

Сольвей усулида қуйидаги процесслар содир бўлади: кальций ва магний тузларидан тозаланган ош тузи эритмаси аммиак ва карбонат ангидрид билан тўйинтирилади. Реакция натижасида ҳосил бўлган NaHCO_3 чуқмага тушади:



Реакциянинг иккинчи маҳсулоти NH_4Cl эритмада қолади.

Натрий гидрокарбонатни қиздириб (кальцинация қилиб) натрий карбонат — сода олинади:



NaCl , NH_3 , CO_2 , H_2O дан NaHCO_3 нинг ҳосил бўлиш реакцияси қайтар реакциялар қаторига киради. Бу реакциянинг мувозанати температу, а ва реакция учун олинган моддаларнинг концентрацияларига боғлиқ. Шунинг учун ҳосил бўлган NaHCO_3 нинг бир қисми эритмада қолади. Заводда олинадиган NaHCO_3 нинг унуми назарий унумнинг 68 процентини ташкил қилади. Реакция учун керакли карбонат ангидрид CaCO_3 нинг парчаланишидан олинади. CaCO_3 куйдирилганида CO_2 ва CaO ҳосил бўлади: CaO ҳам бекорга кетмайди, уни аммоний хлоридга таъсир эттириб, аммиак олинади. Сольвей усулида олинадиган сода ниҳоятда тоза бўлади; унинг таркибида 98,5% Na_2CO_3 , 0,75% NaCl , 0,03% Na_2SO_4 ва 0,5% га яқин H_2O бўлиши мумкин.

в) Содани электролитик усулида олиш NaCl эритмасининг электролизи натижасида ҳосил бўладиган натрий гидроксидга CO_2 таъсир этишга асосланган:



Ҳозирги вақтда бутун дунёда олинадиган соданинг асосий миқдори Сольвей усулида ишлаб чиқарилади, баъзи мамлакатлардагина ҳануз Леблан усули сақлашиб келмоқда. Агар Na_2SO_4 сунъий йул билан олинадиган бўлса, албатта, Леблан усулини қўллаш мақсадга мувофиқ эмас.

Саноатда олинган у қадар тоза бўлмаган маҳсулотни қайта кристаллаш йули билан ниҳоятда тоза сода олиш мумкин.

Сода шиша, совун, тўқимачилик, бўёқчилик ва бошқа саноатлар учун зарур маҳсулот бўлиб, ультрамарин, хромпик, бура, фосфатлар, эрувчан шиша ва ҳоказо моддалар олишда, буғ қозонлар учун ишлатиладиган сувни юмшатишда ва бошқа хил мақсадлар учун қўлланилади.

Натрий гидрокарбонат (ичимлик сода) — оқ кристалл модда, $d = 2,2$; 0° да 1 л сувда 70 г NaHCO_3 эрийди. Унинг сув-

дагн эритмаси гидролиз туфайли кучсиз ишқорий реакция кўрсатади.

Тоза натрий гидрокарбонат олиш учун соданинг тўйинган эритмасига CO_2 юбориш керак.

NaHCO_3 — медицинада ва сунъий хамиртуриш сифатида қўлланилади.

Калий карбонат K_2CO_3 (поташ) оқ кристалл модда, зичлиги $d = 2,3 \text{ г/см}^3$; 897° да суюқланади, кучли даражада гигроскопик модда; сувда яхши (0° да 1 л сувда $1050 \text{ г } \text{K}_2\text{CO}_3$) эрийди. Поташ Леблан усулида худди сода каби олинади. Лекин Сольвей усули билан поташ олиб бўлмайди, чунки KHCO_3 сувда жуда яхши эрийди. Поташ совун пиширишда, бўёқчилик саноатида ва бошқа жойларда ишлатилади.

Кальций карбонат CaCO_3 табиатда оҳақтош, оқ бўр, мрамар, доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ҳолида учрайди. Оҳақтош ва оқ бўр уюмлари катта-катта тоғ гумбазлари ҳосил қилади. CaCO_3 гексагональ системада кристалланади.

CaCO_3 — оқ тусли қаттиқ жисм, унинг зичлиги $d = 2,71 \text{ г/см}^3$. Сувда эримайди ҳисоб. Қиздирилганда парчаланади; кислоталар билан реакцияга киришганда, CO_2 ажралиб чиқади. Кальций карбонат CO_2 ва сув таъсиридан сувда яхши эрувчан кальций гидрокарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ га айланади.

MgCO_3 табиатда магнезит MgCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ва гидромагнезит $2\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ҳолида учрайди. У оқ тусли қаттиқ жисм, зичлиги $d = 3,08 \text{ г/см}^3$. Унинг химиявий хоссалари кальций карбонатникига ўхшайди.

179- §. Углероднинг хлорли ва олтингургуртли бирикмалари. Углероднинг COCl_2 (фосген), CCl_4 (тетрахлорметан), COS (олтингургуртли оксиди), CS_2 (углерод (IV)-сульфид), H_2CS_3 (тиокарбонат кислота) ва ҳоказо бирикмалари ҳам маълум.

COCl_2 фосген рангсиз, жуда заҳарли, бўғувчи газ. Фосгенни карбонат кислотанинг хлор ангидриди деб қаралади:



Фосген биринчи жаҳон урушида заҳарловчи модда сифатида қўлланилган.

Эндиликда баъзи органик моддаларни синтез қилиш учун ишлатилади.

Тетрахлорметан CCl_4 — ёруғликни яхши синдирадиган рангсиз суюқлик, зичлиги $d = 1,593 \text{ г/см}^3$; $76,7^\circ \text{C}$ да қайнайди, $-22,9^\circ \text{C}$ да музлайди, сувда эримайди, химиявий жиҳатдан ноактив модда. Бу модда ё метанни хлорлаш ёки CS_2 га хлор юбориш йўли билан олинади: $\text{CS}_2 + \text{CCl}_2 \rightarrow 2\text{CCl}_4 + 2\text{S}$. Тетрахлорметан смола каби маҳсулотлар учун эритувчи сифатида, медицинада ва ўт ўчириш ишида ишлатилади.

Углерод (IV)-сульфид CS_2 — ўзига хос ҳидли, рангсиз, ёруғликни яхши синдирадиган суюқлик, $d = 1,262 \text{ г/см}^3$; $+46,3^\circ \text{C}$ да қайнайди, $-112,1^\circ \text{C}$ да музлайди. CS_2 нинг молекуласи қутбсиз;

унинг диполь моменти нолга тенг. У жуда осон алангалади. У ўтга хавфли модда. CS_2 ёнганда CO_2 ва SO_2 ҳосил бўлади.

CS_2 билан K_2S аралаштирилганда, калий тиокарбонат ҳосил бўлади:



Углерод (IV)-сульфид техникада чўғ ҳолатдаги писта кўмир устидан олтингургурт буғи ўтказиш орқали олинади:



CS_2 ҳам турли моддалар (ёғлар, смолалар) учун эритувчи сифатида қўлланади, лекин унинг ўтга хавфли эканлиги CS_2 дан кенг фойдаланишга имкон бермайди. CS_2 вискоза усулида сунъий ипак ишлаб чиқаришда ва қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашишда ишлатилади. Заҳарли.

180-§. Углероднинг таркибида азот бўлган бирикмалари. Циан $(CN)_2$, цианид кислота HCN ва унинг тузлари (цианидлар), цианат ва изоцианат кислоталар ($HOCN$, $HONC$), роданид кислота $HSCN$ ва уларнинг тузлари углерод бирикмаларининг алоҳида группасини ташкил этади.

Циан $(CN)_2$ (ёки дициан) — аччиқ бодом ҳидига ўхшаш ўткир ҳидли, рангсиз, заҳарли газ. У одатдаги босимда — $20^\circ, 5^\circ C$ да тезда суюқ ҳолатга ўтади. Зичлиги $d = 0,86 \text{ г/см}^3$; $-34,4^\circ C$ да қотади. У сувда, спирт ва эфирда яхши эрийди. Химиявий реакцияларда оксидловчи ва қайтарувчи хоссалар намоён қилади:



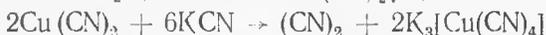
Дицианга сув таъсир этганда диспропорция реакцияси содир бўлади:



Ишқорлар эритмасига дициан таъсир этганда HCN ва $HCNO$ кислоталарнинг тузлари ҳосил бўлади; дициан симоб (II)-цианиднинг парчаланишидан ҳосил бўлади:



Шунингдек, икки валентли мис тузларига калий цианид эритмасидан мўл таъсир этганда ҳам дициан олинади:

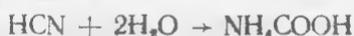


Бу реакцияда, аввал сариқ чўкма ҳосил бўлиб, у мўл KCN да эриб кетади. Натижада дициан газ и ажралиб чиқади. Эритмада эса бир валентли миснинг жуда барқарор комплекс бирикмаси ҳосил бўлади.

$CN - CN$ боғланишининг энергияси $77 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ га тенг бўлиб, бу қиймат $Cl - Cl$ боғланиш энергиясидан ($58 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$) ортық. CN^- ионини «сохта галогенид — ион» деб қаралади.

Цианид кислота HCN аччиқ бодом ҳидига эга бўлган рангсиз суюқлик, зичлиги $d = 0,6979 \text{ г/см}^3$; $26,5^\circ\text{C}$ да қайнайди ва -15°C да музлайди. Ниҳоятда заҳарли; сувда, спиртда ва эфирда яхши эрийди.

Цианид кислота иккита таутомер кўринишда бўлади: а) цианид кислота $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ б) изоцианид кислота: $\text{H} - \text{N} = \text{C}$. Бу кислоталар поляр молекулалардан тузилган бўлиб, цианид кислотада электрон жуфт водород атомидан узоқроқ, CN гурпулага яқинроқ жойлашган; изоцианид кислотада эса электрон жуфт азот атоми томон кўпроқ силжигандир. HCN кучсиз кислота. Унинг диссоциация константаси $5 \cdot 10^{-10}$ га тенг. Лекин HCN нинг сувдаги эритмаси барқарор эмас: у сув билан реакцияга киришиб аммоний форматга айланиб кетади:



Унинг тузлари цианидлар — эритмада жуда яхши гидролизланади. Ишқорий ва ишқорий-ер металлларнинг тузлари сувда яхши эрийди. Оғир металллар цианидларининг баъзилари сувда жуда кам эрийди, баъзилари тўлиқ гидролизга йўлиқади. Цианид кислота қайтарувчи қоссага эга.

Техникада цианид кислота юқори босим остида углерод (II)-оксиднинг аммиак билан (катализатор иштирокида) реакцияга киришиши натижасида ҳосил бўлади:



Цианид кислота қишлоқ хўжалик зараркуналларига қарши курашишда, органик синтезда ва бошқа мақсадлар учун ишлатилади; натрий цианид (ва калий цианид) олтин ажратиб олишда, гальванопластика ва гальваностегия ишларида, шунингдек бошқа металлларнинг цианидларини олишда ишлатилади.

Роданид кислота HSCN мойсимон жуда учувчан суюқлик, сувда яхши эрийди. У худди HCl каби кучли кислотадир. Бу кислотанинг аммоний тузи аммиак ва углерод (IV)-сульфиддан олинади:



Роданид кислота кумуш тузининг бром билан ўзаро таъсирдан диродан ҳосил қилинади:



Диродан — 2°C да суюқланадиган кристалл модда.

181- §. Кремний. $Z = 14$; электрон конфигурацияси $KL3s^23p^2$. Унинг барқарор изотоплари $^{28}_{14}\text{Si}$ (табиий кремнийнинг 92,2%), $^{29}_{14}\text{Si}$ (табиий кремнийнинг 4,7%) ва $^{30}_{14}\text{Si}$ (табиий кремнийнинг 3,09%).

Кремний оғирлик жиҳатидан Ер пўстлоғининг 28% ини ташкил қилади; у асосан, кремний (IV)-оксид ва силикатлар ҳолида учрайди; масалан, альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Силикатлар формуласини сили-

кат таркибга кирган элементларнинг оксидлари тарафда ёзиш анча қулай бўлгани учун, альбитнинг формуласи $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ шаклида ёзилади.

Ортоклаз: KAlSi_3O_8 ёки $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Каолин: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Қалийли слюда: $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Асбест $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Кварц $(\text{SiO}_2)_n$

Олиниши. Техникада қум (ва кварц)ни юқори температурада кож билан қайтариш орқали аморф кремний олинади. Ярим ўтказкичлар саноати учун керак бўлган тоза кремний олишда, аввал яхши тозаланмаган кремнийга хлор таъсир эттириб SiCl_4 ҳосил қилинади; бу модда учувчан бўлгани сабабли уни фракцион ҳайдаш йўли билан яхши тозаланади, сўнгра уни иссиқ найда водород билан қайтарилади:



Ҳосил қилинган кремнийни зоналар бўйлаб суюқлантириш усулида тозаланади. Шундай қилиб, таркибидаги қўшимчаларнинг миқдори $10^{-9}\%$ дан кам бўлган кремний олинади.

Лабораторияда кремний ҳосил қилиш учун кремний (IV)- оксид магний билан қайтарилади:



Бу реакцияда магнийдан мўлроқ олинса, магний силицид Mg_2Si ҳосил бўлади. Реакция вақтида портлаш рўй беришининг олдини олиш учун дастлабки моддалар аралашмасига 25% MgO ҳам қўшилади. Бу вақтда аморф кремний ҳосил бўлади.

Ферросилиций. Техникада кремний (IV)-оксидни темир рудаси иштирокида кўмир билан электр печда қайтариб кремний олинганда кремний ва темир ўзаро ферросилиций номли қотишма ҳосил қилади. Ферросилиций таркибида 25% темир бўлади. Умуман техникада олинadиган кремний («тоза» кремний ва «металлсирмон» кремний) таркибида энг камида 2—5% Fe бўлади.

Физикавий хоссалари. Кремний иккита аллотропик шакл ўзгариш ҳосил қилади: а) кристалл кремний; б) аморф кремний.

Кристалл кремний жуда қаттиқ ва мўрт кул ранг тусли ялтироқ октаэдр шаклдаги кристалллардан иборат; унинг зичлиги $d = 2,328 \text{ г/см}^3$. У 1423°C да суюқланади ва 2600°C да қайнайди. Унинг Моос шкаласидаги қаттиқлиги 7 га тенг, у электр токини ўтказиши.

Аморф кремний қўнғир тусли кукун бўлиб, кремний (IV)- оксиднинг қайтарилишидан ҳосил бўлади. Аморф кремнийнинг бирор суюқ металлдаги эритмасини совитиш йўли билан кристалл кремний олинади. Кристалл кремний мўрт бўлганлиги учун майдаланганда осонлик билан аморф кремнийга айланади. Шунинг учун аморф

кремний асида кристалл синиқлардан иборат. Аморф кремний кристалл кремнийга нисбатан химиявий реакцияларга тезроқ киришади.

Кремний учун $NЭМ = 1,8$; унинг ионланиш потенциаллари $I_1 = 8,15$; $I_2 = 16,3$; $I_3 = 33,5$; $I_4 = 45,1$ эв. Кремний атомининг эффектив радиуси $1,18\text{\AA}$; Si^{4+} нинг радиуси $0,39\text{\AA}$.

Химиявий хоссалари. Кремний нисбатан инерт модда. У кучли оксидловчилар билан ҳам, кучли қайтарувчилар билан ҳам реакцияга киришади. Аморф кремний оддий температурада фтор билан бирикиб SiF_4 ни, 400°C да хлор билан $SiCl_4$ ни, 600°C да кислород билан SiO_2 ни, 1000°C да азот билан Si_3N_4 ни, 2000°C да кўмир билан SiC ни, бор билан SiB_3 ва SiB_6 ни ҳосил қилади. Кремний ($HF + HNO_3$) аралашмасидан ташқари бошқа кислоталарда эримайди. Лекин ишқорларнинг суюлтирилган эритмалари кремний билан реакцияга киришади. Натижада металл силикат ва водород ҳосил бўлади:



Кремний ўз бирикмаларида асосан тўрт валентли. Фақат SiO да икки валентли. Кремнийнинг турли элементлар билан боғланиш энергиялари қуйидаги қийматларга эга:

Si — Si	53 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	Si — F	135 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
Si — O	108 »	Si — Cl	91 »
Si — H	76 »	Si — Br	74 »
Si — S	54 »	Si — J	51 »

Бундан кўрамызки, Si нинг электр манфий элементлар (O, Cl, F, Br) билан боғланиши углероднинг ўша элементлар билан боғланишига қараганда кучлироқ. Лекин Si — H ва Si — S боғланишлар C — H ва C — S боғланишларидан кучсизроқдир.

Ишлатилиши. Ниҳоятда тоза кремний ярим ўтказгичлар тайёрлаш учун ишлатилади. Кремний кислоталар таъсирига чидамли бўлганлиги ва 300°C га қадар катта электр қаршиликка эга бўлганлиги сабабли жуда қимматли ярим ўтказгич 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 материалдир.

Кремнийнинг карбида карборунд SiC чарх-тошлар ва силикловчи асбоблар тайёрлашда қўлланилади.

182- §. Кремнийнинг водородли бирикмалари. Кремнийнинг водородли бирикмалари Si_nH_{2n+2} формула билан ифодаланади. Масалан: SiH_4 ; Si_2H_6 ; Si_3H_8 ; Si_4H_{10} ва ҳоказо. Si — Si боғланиш C — C боғланишга қараганда кучсиз бўлганлиги сабабли силиций атомлари ўзаро узун занжирлар ҳосил қилмайди. Силанлар ўзларининг физикавий хоссалари билан углеводородларни эслатади, лекин силанлар ҳавода ва сувда беқарор бўлади.

Моносилан SiH_4 магний силицидга хлорид кислота таъсир этишидан ҳосил бўлади:



Моносилан метандан кўра беқарордир: у 400°C да кремний билан водородга ажралади. Моносилан сув билан қуйидагича реакцияга киришади:



Моносилан ҳавода ўз-ўзидан ёниб кетади:



Силанлар кучли қайтарувчи моддалардир.

25-жадвал

Силанларнинг муҳим физикавий хоссалари

Формуласи	Суюқланиш т-раси, $^\circ\text{C}$	Қайнаш т-раси, $^\circ\text{C}$	Суюқ ҳолатдаги зичлиги, г/см^3
SiH_4	-184,7	-112	0,68 (-184°C да)
Si_2H_6	-132,5	-14,5	0,686 (-25°C да)
Si_3H_8	-117	+53	0,725 (0°C да)
Si_4H_{10}	-93,5	+86	0,792 (0°C да)

Силицидлар кремнийнинг электр мусбат элементлар билан ҳосил қилган бирикмаларидир.

Силицидларнинг ташқи кўриниши металлларнинг қотишмаларини эслатади.

Химиявий жиҳатдан олганда силицидлар сув ва кислота таъсирига анча чидамли бўлади. Ишқорий ва ишқорий-ер металлларнинг силицидлари сув ва кислоталар таъсиридан парчаланиб, водород вази билан турли силанлар аралашмасини ҳосил қилади.

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.

Кремнийнинг галогенли бирикмалари $\text{Si}-\text{F}$, $\text{Si}-\text{Cl}$ боғланишлар анча мустаҳкам бўлганлиги сабабли, кремнийнинг галогенлар билан ҳосил қилган бирикмалари силанларга қараганда барқарордир. Улар тўйинган ва тўйинмаган бўлиши мумкин.

$180-200^\circ\text{C}$ да ферросилицийга хлор таъсир эттириб SiCl_4 ҳосил қилинади:



Бу вақтда Si_2Cl_6 ва Si_3Cl_8 лар ҳосил бўлади. SiCl_4 кремний органик моддалар синтез қилишда кенг қўлланилади. SiCl_4 — рангсиз суюқлик, зичлиги $d = 1,5237 \text{ г/см}^3$ (0°C да) SiCl_4 + $57,6^\circ\text{C}$ да қайнайди; сувда гидролизланади.

Кремний (IV)- фторид SiF_4 ўткир ҳидли рангсиз газ. — 77°C да қотади, — $94,8^\circ\text{C}$ да сублиматланади; SiF_4 сувда гидролизланади. Бу вақтда ҳосил бўлган HF билан SiF_4 бирикиб, гексафторсиликат кислота $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ ни ҳосил қилади.

Гексафторсиликат кислота одатдаги температурадаёқ HF ва SiF_4 га парчаланадиган беқарор газ. Лекин унинг сувдаги эритмаси HF ва 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 диссоциация даражаси 76% га тенг. Бу кислота дезинфекциялаш хоссасига эга бўлганлигидан озиқ-овқат саноатида турли идишларни дезинфекция қилишда ишлатилади. Унинг тузлари фтор-силикатлардан $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$, $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ сувда ёмон эрийди. Кўпчилик металлларнинг фтор-силикатлари сувда яхши эрийди. Фтор-силикатлар силикат саноатида ишлатилади.

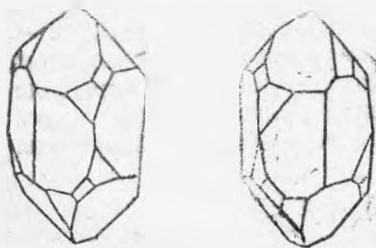
Кремнийнинг кислородли бирикмалари SiO ва SiO_2 дир.

SiO_2 билан Si аралашмасини 1400°C да вакуумда қиздириш йўли билан кремний (II)-оксид SiO ҳосил қилинган. Кремний (IV)- оксид SiO_2 табиатда учта кристалл шакл — ўзгаришда учрайди: а) кварц, б) тридимит, в) кристобалит. SiO_2 дан иборат минералларнинг умумий номи кремнезем (қумтупроқ)дир. Булар қаторига кварц, тридимит, кристобалитдан ташқари, чақмоқ-тош, инфузор тупроқ ва бошқалар киради. SiO_2 жуда барқарор модда; унинг ҳосил бўлиш иссиқлиги $205 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ га тенг. Кварц гексагонал системада кристалланади; у ўзининг кристалл шаклини 870°C га қадар сақлайди, 870°C дан юқорида кварц α — тридимитга айланади. Кварц икки кўринишда бўлади; унинг бири қутбланган ёруғлик нурунинг қутбланиш текислигини ўнг томонга, иккинчи хил кварц чап томонга буради. Бу кўринишларнинг бири иккинчисининг гўё кўзгудаги аксидир (45- расм).

Кварц ниҳоятда кўп учрайдиган минерал бўлиб, тоғ гавҳари, хра топаз, агат, аметист, чақмоқ-тош ва бошқа минераллар кварцнинг айрим кўринишларидир.

Тридимит ромбик системада кристалланади, кремнезем 1710°C да суюқланади.

Аморф кремний (IV)- оксид инфузор тупроқ ёки трепел (ёки кизельгур) шаклида бўлади. Кизельгур қадимий геологик эпохаларда яшаган микроорганизмларнинг қобиқлари, қолдиқларидан пайдо бўлган. У жуда кучли адсорбент ҳисобланади; у ўзига кўп миқдордаги суюқликни шимганда ҳам куппа-қуриқ қолаверади. SiO_2 химия-



45- расм. Ёруғликнинг қутбланиш текислигини ўнгга ва чапга бурувчи кварцлар

вий жиҳатдан жуда инерт модда; у сувда ҳам, турли (HF дан бошқа) кислоталарда ҳам эримайди; лекин SiO_2 ишқорлар эритмасида аста-секин эрийди. Уни ишқорлар билан аралаштириб қиздирилса силикат кислота тузлари — металл силикатлар ҳосил бўлади:



SiO_2 кислота оксидидир. Унинг тузига HCl таъсир эттирилганда силикат кислота ҳосил бўлади. Шунга кўра SiO_2 ни силикат ангидрид деб юритилади.

183- §. Силикат кислоталар ва силикатлар. Силикат кислотанинг умумий формуласи $\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ дан иборат. Янги тайёрланган силикат кислота қиёмсимон модда бўлиб „ $\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ “ таркибига эга:

H_2SiO_3 — метасиликат кислота. H_4SiO_4 — ортасиликат кислота. $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ — 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 кислотанинг таркибида сув миқдори камаяган сари унинг сувда, ишқор ва кислоталарда эрувчанлиги камая боради. Силикат кислота қиздирилганда сувга ва силикат ангидридга ажралади. Шунини ҳам айтиш керакки, энг охириги сув элементлари кислотадан жуда қийинлик билан йўқолади.

Силикат кислота жуда кучсиз икки негизли кислотадир. Унинг диссоциланиши икки босқичда боради. Ишқорий металлларнинг силикатларигина сувда яхши эрийди; бошқа металлларнинг силикатлари деярлик эримайди. Сувда эрувчан силикатлар гидролиз туфайли ишқорий реакция намоён қилади.

1. Силикат кислота олиш учун силикатларга HCl ёки NH_4Cl таъсир эттириш керак.

2. SiCl_4 гидролизланиб парчаланганда ҳам силикат кислота ҳосил бўлади.

3. Силикатли 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 ярим ўтказгич тагли (пергамент қоғоз, коллодий) халтага солиб, халтани 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 *таниқ ивиқ* ҳолдаги силикат кислота олинади.

Бу ивиқ қуритилганда силикагель ҳосил бўлади. Силикат кислотанинг геллари жуда яхши адсорбент бўлиб, буғ, ёғ, нефть ва бошқа моддаларни тозалашда кенг қўлланилади.

Юқори сифатли силикагель олиш учун ортосиликат кислотанинг ортоэфирларини гидролитик парчаланишидан фойдаланилади. Крем-



ний — органик моддаларни парчалаш йўли билан олинадиган силикат кислота медицинада ўпка, артериосклероз ва бошқа касалликларни даволаш учун зарур турли препаратлар тайёрлашда ишлатилади.

Полисиликат кислоталар — молекуласи таркибида 1 дан 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 битта сув молекуласи чиқиб кетса:



Яна битта сув молекуласи чиқиб кетганида:



ҳосил бўлади. Бу реакциялар натижасида учта дисиликат кислота вужудга келади. Агар учта ортосиликат кислота молекуласидан кетма-кет бир неча сув молекулалари чиқиб кетса, $\text{H}_{10}\text{Si}_3\text{O}_{11}$, $\text{H}_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$, $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ лар ҳосил бўлади. Ортосиликат кислотанинг тўрт, беш, олти молекулалари ўзаро конденсатланганда, бир неча тетра —, пента — ва гекса силикат кислоталар ҳосил бўлади. Масалан: $\text{H}_6\text{Si}_6\text{O}_{14}$, $\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{13}$, $\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{12}$ ва ҳоказо. Бу мулоҳазадан кўрамизки, полисиликат кислоталарнинг хиллари жуда кўпдир. Демак, уларнинг тузлари полисиликатлар ҳам кўп. Табиатда кремнийли минералларнинг турлари кўп учрашига сабаб ҳам ана шу. Силикат ва полисиликатларни рентген нурлари билан текшириш, бу моддаларнинг кристалл панжарасида тетраэдр шаклига эга бўлган SiO_4^{4-} анионлари борлигини, улар бир-бири билан кислород атомлари орқали бирикканлигини тасдиқлади. Тетраэдрнинг марказига Si атоми жойланган бўлиб, унинг чўққиларида кислород атомлари туради. Силикатларнинг кристалл тузилишига қараб қуйидаги олти синфга бўлинади:

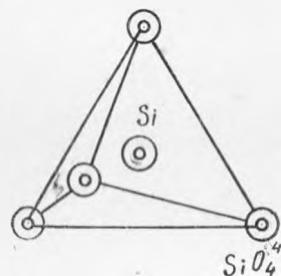
1) Якка-якка SiO_4^{4-} тетраэдрларидан иборат ортосиликатлар (46- расм); буларга оливин номли ортосиликат $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$, фенакит Be_2SiO_4 , циркон ZrSiO_4 ва бошқалар мисол бўла олади.

2. Пиросиликатлар — буларда иккита SiO_4^{4-} тетраэдри ўзаро 1 та умумий кислород атоми орқали бирлашган, масалан $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (47- расм).

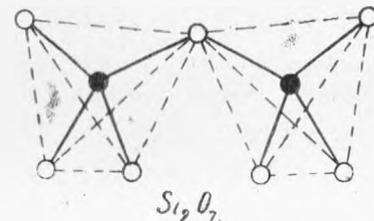
3. Циклик силикатлар — таркибида бир неча SiO_4^{4-} тетраэдрлари бир-бири билан ўзларининг иккита кислород атомлари орқали бирлашган бўлади (48- расм). Масалан; берилл минерали $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ циклик (ҳалқасимон) силикатларга мисол бўла олади.

4. Чексиз занжирлардан иборат силикатлар (пироксенлар ва амфиболлар). Пироксенлар таркибида бир-бири билан кетма-кет

боғланган SiO_4^{4-} ионлари бўлади; сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ бунга мисол бўла олади. Амфиболлар таркибида $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ ионидан n донга бўлади. Толасимон табиий асбестлар ана шундай амфиболлардан ҳисобланади.



46- расм. Якка-якка SiO_4^{4-} тетраэдрлардан иборат силикатлар схемаси



47- расм. Пиросиликатларнинг тузилиши

5. Чексиз қаватлардан тузилган силикатларнинг таркибида бир-бири билан батамом кўндаланг бирлашган SiO_4^{4-} тетраэдрлари кетма-кет равишда жойлашади. Уларда $(\text{Si}_2\text{O}_6)_n^{4n-}$ ионлар бўлади.

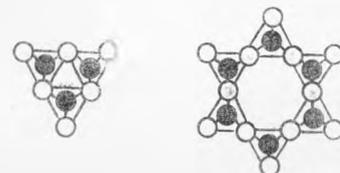
6. Уч ўлчамли фазовий тўрлардан иборат силикатлар асосида, бир-бири билан тўртала кислородлари орқали ўзаро бириккан $(\text{SiO}_4^{4-})_n$ этади. Фазовий тўрлардаги кремний атомлари алюминий атомларига алмашилиши натижасида алюминосиликатлар ҳосил бўлади. Дала инчалар ана шу 6- синфга мисол бўла олади.

Табиий силикатларда — кремний ва алюминий ўзаро кислород атомлари орқали бириккан бўлади.

Табиий силикатлардан шинша, керамика (сопол буюмлар), чинши ва фаянс, қурилиш материаллари ҳамда қовуштирувчи аралашмалар ишлаб чиқарилади.

Цеолитлар ҳам 6- синфга киради. Цеолитларда SiO_4^{4-} ва AlO_4^{5-} ионлари ўзаро шундай бирлашадикки, уларнинг оралигида ўш каналлар ҳосил бўлиб, бу каналларга мусбат зарядли ионлар ҳатто сув, карбонат ангидрид, аммиак молекулалари) жойланади. Сув молекулалари кристалдан 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) қобилиятига эга.



48- расм. Циклик силикатларнинг тузилиши

Баъзи цеолитлар эритмалардаги ионларни ўз таркибларидаги ионларнинг эквивалент миқдорига алмаштира олади. Каолин (ёки да-ла шпатни) кварц ва сода билан бирга 1000°C гача қиздириш йўли билан саноатда пермутит номли синтетик алюмосиликатлар олиганига анча вақт бўлди. Пермутитлар буғ қозонлар учун керакли сувни юмшатиш мақсадлари учун қўлланилиб келди, чунки пермутит ўз таркибидаги натрий ионини сувга бериб ўзи сувдаги кальций ионни олади:



Сувни тозалашда қўлланилиб кальцийли формага ўтган пермутитни ош тузининг концентранган эритмаси билан ювилса, у қайтадан натрийли формага ўтади:



Демак, пермутит — ион алмаштиргич моддадир.

Ультрамарин. Агар каолин, сода, олтингугурт ва кукун ҳолидаги писта кўмир аралашмаси қиздириб суюқлантирилса, яшил тўсил масса ҳосил бўлади. Агар ана шу моддани кўп миқдордаги олтингугурт билан аралаштириб қаттиқ қиздирилса, зангори бўёқ ультрамарин (синька) $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6\text{S}_4$ ҳосил бўлади. Кўк нур сариқ нур билан қўшилганида оқ нур ҳосил бўлиши туфайли ультрамарин кир ювишда «синька» сифатида, қоғоз, қанд, крахмалнинг рангини тийиқ оппоқ қилишда ишлатилади. Табиатда учрайдиган ультрамарин — лазурит — натрий ва алюминий силикатлари билан натрий сульфиддан иборат бирикмадир.

Ишқорий металлларнинг силикатлари эрувчан шишалар деб аталади. Эрувчан шишалар кварц кумга ишқорий металлларнинг карбонатлари ёки гидроксидларини қўшиб суюқлантириш йўли билан олинади.

Шиша хиллари. Силикатлар (айниқса таркибида иккита ва бир нечта катиони бўлганлари) қотган вақтида шиша шаклига айланади. Шишалар худди табиий минераллар каби мураккаб таркибли бўлади. Дераза ва бутилка шишаси $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ таркибга эга. Уни ҳосил қилиш учун кумга натрий ва кальций карбонатлар қўшиб 1000°C да суюқлантирилади.

Махсус шишалар ҳосил қилиш учун бу хом ашёга турли элементларнинг оксидлари қўшилади. Масалан, «пирекс» шиша тайёрлашда B_2O_3 ва Al_2O_3 қўшилади. Хрусталь шиша тайёрлашда PbO қўлланилади.

Ҳозирги вақтда одатдаги тахтасимон шишалар билан бир қаторда шиша тола ишлатилмоқда. Ундан тўқималар тайёрланади. Шиша тола ва бошқа полимер материаллардан шиша — пластика ишлаб чиқарилмоқда. Бу материал енгил ва коррозияга чидамли бўлганлиги учун қурилиш ишларида кўп ишлатилади.

Шишасимон модда аниқ температурада суюқланмасдан, температуралар интарвалида суюқланади; шунга кўра шишасимон модда-

ни ниҳоятда қовушоқ, ўта совиган суюқлик деб талқин қилинади.

Оқ тусли эмаль ҳосил қилиш учун одатдаги шиша тайёрланадиган материалга қалай (IV)- оксиди қўшилади.

184- §. Германий. $Z = 32$; атом оғирлиги 72,52. Барқарор изотоплари $^{70}_{32}\text{Ge}$ (табiiий германийнинг 20,55 проценти); $^{72}_{32}\text{Ge}$ (табiiий германийнинг 27,35 проценти); $^{73}_{32}\text{Ge}$ (табiiий германийнинг 7,78 проценти); $^{74}_{32}\text{Ge}$ (табiiий германийнинг 36,50 проценти); $^{76}_{32}\text{Ge}$ (табiiий германийнинг 7,86 проценти). Германийнинг жуда кўп сунъий радиоактив изотоплари олинган.

Германийнинг электрон конфигурацияси: $KLM4s^2 4p^2$

Германий мавжудлигини ва унинг физикавий ва химиявий хоссаларини дастлаб 1871 йили Д. И.¹ Менделеев олдиндан айтиб берди. Уни «экасилиций» деб атади ва даврий системада бу элемент учун бўш жой қолдирди. 1885 йили Германиялик олим К. Винклер аргиродит номли минерални анализ қилинганида 100% бўлиши учун 6,96% етмади. Шунга асосланиб у 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 «экасилицийникига» ўхшашлигини кўрсатди. Винклер бу янги элементни 1886 йилда «Германий» деб атади.

Германий тарқоқ элемент ер қобиғининг $7 \cdot 10^{-4}$ процентини ташкил қилади. Унинг асосий минераллари: аргиродит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ ёки AgGeS_6 (бу минералда 5—7% Ge бор). Африкада учрайдиган германий $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge})\text{S}_4$ (бунда Ge нинг миқдори 10% га қадар бўлади) ва бошқалар.

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^{4+} ионнинг радиуси (0,74 Å), темир иони Fe^{2+} радиусига (0,72 Å) га яқин. Ge шунингдек ёнувчи сланецларда, тошқўмирларда ҳам учрайди. Баъзи тошқўмирларда германийнинг миқдори 1% га етади.

Германий олиш учун таркибида шу элемент бўлган рудага хлор таъсир эттириб, аввал германий (IV)- хлорид ҳосил қилинади. Уни яхши тозалаб, сув таъсир эттирилганда германий (IV)- оксид олинади ва ниҳоят уни водород атмосферасида кўмир билан қайтарилганда германий ажралиб чиқади.

Эркин германий кул ранг тусли металл; унинг солиштирма оғирлиги $5,35 \text{ г/см}^3$; $958,5^\circ\text{C}$ да суюқланади, 2780°C да қайнайди.

Олмос типиде кристалланади ($a = 5,6574\text{Å}$); унинг атом радиуси $1,39\text{Å}$. Германийда металл хоссалар кучсиз ифодаланган: у мўрт, уни механик ишлаш қийин. Германийнинг электрод потенциали жуда кичик $e^\circ = 0,05 \text{ в}$. Германий типик ярим ўтказгичлар тоифасига киради. Германий одатдаги температурада ҳавода барқарор; чўғ ҳолатигача қиздирилганида оксидланиб GeO га ўтади. Ge га

суюлтирилган HCl ва H_2SO_4 таъсир этмайди. Нитрат кислота германийни: $\text{GeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ га қадар оксидлайди. Германий ўз бирикмаларида +2 ва +4 валентли бўлади.

Ге нинг бир неча гидриди маълум (масалан, GeH_4 , Ge_2H_6 ва Ge_3H_8). Улар кремний гидридларидан ҳам беқарор. GeH_4 ни монотерман деб аталади. У рангсиз газ, минус 88,9 С да қайнайди.

Ге 250°С гача қиздирилганида галогенлар билан бирикиб тетрагалогенидларни (масалан, GeCl_4 ни) ҳосил қилади. GeF_4 — рангсиз газ, GeCl_4 — рангсиз суюқлик, GeBr_4 — рангсиз суюқлик, GeI_4 — сариқ тусли қаттиқ жисм. Германий гидроксид $\text{Ge}(\text{OH})_4$ амфотер хоссага эга, лекин унинг кислоталик хоссалари очиқ ифодаланган. H_2GeO_3 — метагерманат кислота. Унинг тузлари (M_2GeO_3) германатлар деб аталади (бу ерда М — бир валентли металл). Германий (IV) сульфид GeS_2 оқ тусли қаттиқ жисм; у ишқорий металлларнинг сульфидларида эриydi. Ге асосан электроника ва радиотехника учун керакли ярим-ўтказгич асбоблар тайёрлашда ишлатилади. Ге қотишмалари кристаллик детекторлар тайёрлаш учун кетади. Ге нинг ўзи ва GeO_2 катализатор сифатида ҳам қўлланилади.

185- §. Қалай $Z = 50$; атом оғирлиги 118,69; электрон конфигурацияси $KLM 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$; табиий қалай 10 та изотопдан иборат: Қалайнинг 10 дан ортиқ сунъий радиоактив изотоплари олинган. Улардан ^{113}Sn (ярим-емирилиш даври 118 кун), ^{110}Sn (ярим-емирилиш даври 175 кун) ва ^{120}Sn (ярим-емирилиш даври 136 кун) радиоактив индикаторлар сифатида ишлатилади. Қалайнинг Ер пустилотидаги оғирлик миқдори 0,04 процентга тенг. Қалай инсониятга қадим замонлардан бери маълум 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 SnO_2 (касситерит) бўлиб, энг бой рудаларда 5—6% қалай учрайди. Қалай жуда зарур металл бўлганлиги сабабли, хатто таркибида 0,1—0,15% қалай бўлган рудалар ҳам саноат учун катта аҳамиятга эга; бундай рудалар бойнтилиб, ундан қалай олинади. Қалай рудалари СССР, Хитой, Малайя, Индонезия, Конго ва бошқа жойларда учрайди.

Олиниши: қалайтошни юқори температурада кўмир билан қайтариб қалай олинади:

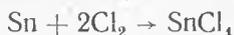


Консерва банкаларни қайта эритиш йўли билан ва электролитик усулида ҳам қалай олинади.

Физикавий хоссалари. Қалай осон яссиладиган ва осон суюқладиган, кумушдек оқ ва юмшоқ металл. Унинг солиштира оғирлиги 7,31 г/см^3 ; 231,8°С да суюқланади ва 2362 С да қайнайди. Қалай полиморф модда; одатдаги оқ қалай (β - қалай) + 13,2 С дан юқорида барқарор бўлиб, тетрагонал кристалл панжарага эга. Агар β - қалай қаттиқ (—33° гача) совитилса, у кул ранг тусли ва кубик структурадаги α - қалайга айланади.

Бу вақтда қалайнинг солиштирма ҳажми 25,6% ортиб кетади. (α -қалайнинг солиштирма оғирлиги 5,84 г/см³); натижада қалай буюм сирти шўраланиб уваланади. Бу ҳодиса «қалай вэбоси» номи-ни олган (бундай ном берилишининг сабаби шундаки, β -қалайнинг α -қалайга айланиши α -қалай иштирокида жуда тез боради, гўё «касал» тез юқади). Қул ранг қалай суюқлантирилганда қайтадан оқ қалай ҳосил бўлади. Шунинг учун қалай буюмни жуда совуқ жойда қолдириш яхши эмас. Қалай бошқа металллар билан қотиш-малар ҳосил қилади.

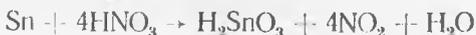
Химиявий хоссалари. Қалай, одатдаги температурада ҳаво-да ҳам кислородда ҳам оксидланмайди, сув билан ҳам реакцияга киришмайди; суюлтирилган кислоталар қалайга жуда секин таъсир этади. Кучли оксидловчилар юқори температурада қалайни оксид-лаб, уни икки ва тўрт валентли ҳолатга ўтказади, масалан:



Қайноқ концентрланган хлорид кислота қалайни эритади:



Қайноқ концентрланган нитрат кислота қалай билан реакцияга ки-ришиб, қалайни сувда ва кислоталарда эримайдиган оқ тусли ку-қунга β -станнат кислотага айлантиради:



Қайноқ концентрланган сульфат кислота билан қалай реакцияга киришиб қалай (IV)- сульфатга ўтади:



Қалай амфотер хоссага эга бўлганлиги сабабли, кучли ишқор-ларда эриб станнитларга айланади.



Қалайнинг иккита оксиди: қалай (II)- оксид SnO , ва қалай (IV)- оксид SnO_2 маълум.

Қалай бирикмаларининг хоссалари. Тўрт валентли Sn оксиди ва гидроксиди кучсиз кислота хоссаларини намоён қила-ди; икки валентли қалай гидроксиди амфотер хоссага эга, лекин унинг асосли хоссаи анча яққол ифодаланган. Тўрт валентли қа-лай бирикмалари германий ва кремнийнинг шуларга мувофиқ бирик-маларини эслатади, масалан, қалай (IV)- хлорид суюқ моддадир.

Икки валентли қалайнинг галогенидлари одатдаги тузларни эс-латади. Икки ва тўрт валентли қалай галогенидлари сувдаги эрит-маларда гидролизга учрайди. Икки валентли қалай бирикмалари қайтарувчилик хоссаларга эга. Қалай бирикмалари рангсиз бўлади, фақат SnO — қора тусли, SnS — тўқ жигар ранг, SnS_2 — сариқ тус-лидир.

Қалай гидрид SnH_4 магний станидга хлорид кислота таъ-сиридан ҳосил бўлади. SiH_4 ни икки валентли қалай тузининг хло-

рид кислотадаги эритмасини қўрошин катодда қайтариш йўли билан ҳам ҳосил қилиш мумкин:



Қалай гидрид 140°C да парчаланадиган газ бўлиб, унинг қотиш температураси — 150°C , қайнаш температураси — $51,8^\circ\text{C}$; SnH_4 жуда ҳам заҳарли модда.

Қалай (IV)- оксид SnO_2 қалайни ҳавода ёндириш орқали олинади. Шунингдек, қалайни концентранган HNO_3 билан оксидлаб, ҳосил бўлган станнат кислота қаттиқ қиздирилганда ҳам SnO_2 олинади. SnO_2 сувда ва хлорид кислотада эримайди; лекин концентранган сульфат кислота билан узоқ қиздирилганда у қалай (IV)- сульфатга айланади. Қалай (IV)- оксид ишқор эритмаларида эримайди, лекин қиздирилганда қуруқ ҳолатдаги ишқорлар билан реакцияга киришади.

Қалай (IV)- гидроксид $\text{Sn}(\text{OH})_4$ амфотер гидроксид бўлиб, унда кислотали хоссалар устун туради. У икки шакл — ўзгаришда бўлади; улардан бири α -станнат кислота ва иккинчиси β -станнат кислотади. Янги чўктирилган ва кислоталарда эрувчан қалай (IV)- оксид α -станнат кислота деб юритилади. Унинг таркибини $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ формула билан ифодалаш мумкин. Бу модда узоқ вақт турса, гел шаклидаги β -станнат кислотага айланиб қолади.

α -станнат кислота ишқорларда эрийди:



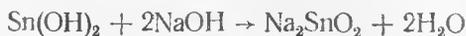
β -станнат кислота эса ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам эримайди.

Қалай (II)- оксид қалайнинг кислород кам жойда ёнишидан ёки $\text{Sn}(\text{OH})_2$ нинг CO_2 атмосферасида парчланишидан ҳосил бўлади. Унинг асосли хоссалари қалай (IV)- оксидникидан кучлироқ ифодаланган, SnO қиздирилганида парчланади:



Қалай (II)- гидроксид $\text{Sn}(\text{OH})_2$ оқ тусли сувда кам эрувчан модда, унинг эрувчанлик кўпайтмасига $\text{ЭК} = 1,4 \cdot 10^{-28} \frac{\text{МОЛ}^3}{\text{Д}^3}$.

Уни олиш учун икки валентли қалай тузлари эритмасига ишқор таъсир эттириш керак. $\text{Sn}(\text{OH})_2$ — амфотер модда, ишқорларда ҳам кислоталарда ҳам яхши эрийди. У ишқорларда эриса станнитлар ҳосил бўлади:

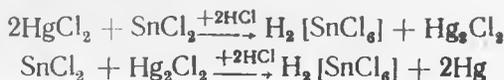


Қалай (IV)- хлорид SnCl_4 — ҳавода тутаيدиган тиниқ суюқлик: — 36°C да музлайди; $114,1^\circ\text{C}$ да қайнайди; унинг солиштирма оғирлиги $2,229 \text{ г/см}^3$ га тенг. У қалай металига ёки SnCl_2 га хлор таъсир этишида ҳосил бўлади. Техникада оқ тунука молдик-

ларига хлор таъсир эттириш йўли билан SnCl_4 олинади. SnCl_4 сувдаги эритмада гидролизланади:



Қалай (II)- хлорид SnCl_2 кучли электролит бўлиб, туз хоссаларга эга; сувда яхши эрийди: у металлларнинг хлоридлари билан $\text{Me}_2[\text{SnCl}_4]$, масалан; $\text{K}_2[\text{SnCl}_4]$ таркибли комплекслар ҳосил қила олади. Қалай (II)- хлорид ва умуман, қалай (II)- галогенидлар худди германий (II)- хлорид каби кучли қайтарувчидир. Масалан: қалай (II)- хлорид таъсиридан сулема HgCl_2 каломельга, хатто симоб металига 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 тусли лойқа шаклидаги асосли тузлар ҳосил бўлади:



Қалайнинг олтингугурт билан иккита бирикмаси маълум: улардан бири — қалай моносульфид SnS , иккинчиси — қалай дисульфид SnS_2 дир.

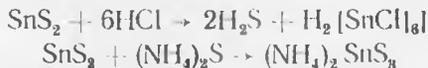
Қалай (II)- сульфид (ёки моносульфид) — қорамтил-жигар ранг тусли қаттиқ жисм, сувда ва суюлтирилган кислоталарда ва аммоний сульфиднинг рангсиз эритмасида эримайди, лекин аммоний полисульфиднинг сариқ тусли эритмаси икки валентли қалайни оксидлаб тўрт валентли ҳолатга ўтказди:



Қалай (II)- сульфид қалайнинг олтингугурт билан бирикишидан, шунингдек икки валентли қалай тузлари билан водород сульфид орасидаги алмашилиш реакцияси натижасида ҳосил бўлади:



Қалай (IV)- сульфид (ёки дисульфид) — SnS_2 сувда, суюлтирилган кислоталарда эримайдиган сариқ тусли қаттиқ жисм бўлиб, концентранган кислоталарда, ишқорларда ва аммоний сульфидда яхши эрийди; масалан:



Қалай дисульфид тўрт валентли қалай тузлари эритм сига 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 тусга эга бўлиб, уни «олтин ҳал» деб аталади ва ёғоч буюмларни, гипседан ясалган ҳайкалларни бўяш учун ишлатилади.

Қалай (IV)- сульфидга ишқор қўшиб қиздирилса, тиостаннатлар ҳосил бўлади:

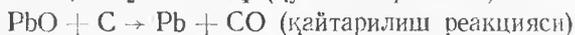


186- §. Қўрғошин. $Z = 82$, атом оғирлиги 207,19, электрон конфигурацияси $KL MN 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$.

Табий барқарор изотоплари $^{204}_{82}\text{Pb}$ (1,48%); $^{206}_{82}\text{Pb}$ (23,60%); $^{207}_{82}\text{Pb}$ (22,60%); $^{208}_{82}\text{Pb}$ (52,30%).

Қўрғошинни рудалардан ажратиш олиш осон бўлганлиги учун қўрғошин инсонларга қадим замонлардан бери маълум. Ер пўстлоғида оғирлик жиҳатидан $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ қўрғошин бор. У фақат бирикмалар ҳолида учрайди. Қўрғошиннинг энг муҳим минерали галенит ёки қўрғошин ялтироғи PbS дир. Унинг англезит (PbSO_4), церуссит (PbCO_3), крокоит (PbCrO_4) каби минераллари ҳам саноат аҳамиятига эга. Қўрғошин уран, торий ва актиний элементларининг радиоактив емирилишидан келиб чиққан энг охири маҳсулот сифатида уран ва торий рудаларида учрайди. Урандан келиб чиққан қўрғошиннинг атом оғирлиги 206 га тенг, торийдан ҳосил бўлган қўрғошинники 208 ва актинийдан келиб чиққан қўрғошиннинг атом оғирлиги 207 га тенг. Одатдаги қўрғошин бу изотоплар арашмасидан иборат.

Саноатда қўрғошинни асосан қўрғошин сульфиддан ва қисман қўрғошиннинг кислородли бирикмаларидан олинади. Қўрғошин рудаларида қўрғошиннинг миқдори 4% чамаси бўлади. Шу сабабли аввал рудани флотация йўли билан бойитилади; натижада таркибда 40—78% Pb бўлган концентрат олинади. Сўнгра уни махсус печда (ҳаво бериб турни) мумкин қадар тулиқ равишда куйдирилади. Ҳосил бўлган қўрғошин (II)- оксидни вертикал печда кокс билан қайтарилади:



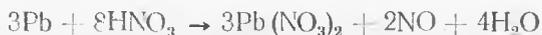
Хоссалари. Қўрғошин кул ранг тусли ялтироқ металл бўлиб, унинг сирти ҳавода храланиб қолади. Қўрғошинни пичоқ билан кесиш мумкин, қўрғошин оғир металл, унинг солнштирма оғирлиги $11,34 \text{ г/см}^3$, қўрғошин $327,4^\circ\text{C}$ да суюқланади ва 1751°C да қайнади. Иссиқлик ва электрни анча ёмон ўтказади. Қўрғошиннинг нормал электрод потенциали $\epsilon^\circ = -0,129 \text{ в}$ га тенг. Ҳавода қўрғошин сирти оксид парда билан қопланиб қолади; бу парда қўрғошинни бундан кейинги оксидланишдан сақлайди. Қўрғошиннинг галогенлар, олтингурут ҳамда водород билан ҳосил қилган бирикмаларида химиявий боғланиш қисман ковалент характерга эга бўлади; унинг

углерод, кремний каби моддалар билан ҳосил қилган бирикмалари ярим ўтказгич хоссаларига эга.

Қўرғошин галогенлар билан сал қиздирилгандаёқ шиддатли реакцияга киришиб, PbF_4 , PbF_2 , $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbI_4 , PbJ_2 таркибли бирикмаларни ҳосил қилади. Қўрғошинга хлор ва бром таъсиридан $PbCl_2$ ва $PbBr_2$ ҳосил бўлишининг сабаби шундаки, $PbCl_4$ ва $PbBr_4$ беқарор моддалардир. Қўрғошин олтингурут билан реакцияга киришиб қўрғошин (II)-сульфид ҳосил қилади.

Қўрғошин азот билан бевосита бирикмайди. У кўпчилик металлар билан интерметаллик бирикмалар беради.

Сув юқори температурада қўрғошин сиртидаги оксид пардан эрита олиши сабабли, қўрғошини иссиқ сувда аста-секин оксидланади. Қўрғошин, хлорид ва сульфат кислоталарда эрий олади, лекин бу вақтда унинг сирти оз эрувчан хлорид ва сульфат қаватлар билан қопланиб қолиши сабабли, эриш процесси сустлашиб кетади. Қўрғошин суюлтирилган нитрат кислотада яхши эрийди:



Бу реакция вақтида ҳосил бўлган қўрғошин нитрат сувда яхши эриши сабабли, қўрғошиннинг суюлтирилган нитрат кислотада эриш процесси давом этаверади. Концентрланган нитрат кислота қўрғошинни оксидлайди. Қўрғошин, сирка кислотада ҳам (айниқсиз кислотадан иштирокида) эрийди:



Қўрғошин, худди қалай каби, концентрланган ишқорлар эритма-сида қайнатилганда эрийди. Бунда водород газ и ажралади ва плюм-битлар ҳосил бўлади:



Қўрғошин бирикмалари. Икки валентли ва тўрт валентли қўрғошин бирикмалари мавжуд. Қўрғошин кислоталарда эриганда икки валентли қўрғошин тузлари ҳосил бўлади. Икки валентли қўрғошин бирикмалари ниҳоятда мустаҳкам; уларни тўрт валентли қўрғошин бирикмаларига ўтказиш учун кучли оксидловчилар таъсир эттириш керак. Икки валентли қўрғошин бирикмалари қайтарувчи хоссалар намоён қилмайди, тўрт валентли қўрғошин бирикмалари эса, кучли оксидловчилар ҳисобланади.

Тўрт валентли қўрғошин бирикмаларининг умумий сони икки валентли қўрғошин бирикмалари умумий сонига қараганда анча кам.

Қўрғошин уч хил оксид: PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 ҳосил қилади. Улар рангли моддалардир.

Қўрғошиннинг барча бирикмалари заҳарли.

Икки валентли қўрғошин бирикмалари. Қўрғошин (II)-оксид. Қўрғошинни ҳавода қиздириш орқали сариқ тусли қўрғошин (II)-оксид PbO олинади. Қўрғошин (II)-гидроксидни қиздирилганда ҳам у ўз таркибидаги сувни йўқотиб, қизил тусли

қўрғошин (II)-оксидга айланади. PbO умуман глёт номи билан юритилади. Агар глёт узоқ вақт қиздирилса, қовоқ рангли кукун ҳолидаги сурик Pb₃O₄ ҳосил бўлади. Қўрғошин (II)-гидроксид оқ тусли модда бўлиб, қўрғошин тузлари эритмасига кучли ишқор таъсир этишидан ҳосил бўлади.

У ишқорлар билан ҳам, кислоталар билан ҳам реакцияга киришади. 100 г сувда 20°C да 1,2 мг Pb(OH)₂ эрийди. Унинг эссос сифатидаги биринчи босқич диссоциация константаси $4 \cdot 10^{-5}$ га тенг. Унинг кислота сифатидаги диссоциация константаси 10^{-12} га тенг бўлиб, кучли ишқорлар билан гидроксаплюмбитлар масалан, Na[Pb(OH)₃] ҳосил қилади.

Қўрғошин (II)-сульфид — табиатда галенит минерали ҳолида учрайди. У кислоталарда оз эрийдиган сульфидлардан биридир. Унинг эрувчанлик кўпайтмаси $ЭК = [Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 3,4 \cdot 10^{-28}$. Қўрғошин (II)-сульфид кристаллари детектор аппаратлар учун ишлатилади.

Қўрғошин (II)-галогенидлар PbF₂, PbCl₂, PbBr₂, PbJ₂ таркибига эга. Улар сувда оз эрийди. Айниқса PbF₂ ва PbJ₂ совуқ сувда кам эрийди; PbJ₂ иссиқ сувда яхши эрийди. PbCl₂ ва PbBr₂ ларнинг сувда эрувчанлиги температура кўтарилганда ортади.

Қўрғошин (II)-карбонат PbCO₃ — табиатда церуссит минерали ҳолида учрайди. Агар уни сув билан бирга қайнатилса, 2PbCO₃ · Pb(OH)₂ таркибли моддага—қўрғошин оқ бўёғига ўтади, уни алифмой билан қориб, оқ бўёқ сифатида ишлатилади. У бўёқ катта сиртни қоплай олади. Қўрғошин (II)-карбонат ва қўрғошин оқ бўёқ сувда жуда оз эрийди.

Қўрғошин ацетат Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O — ширин мазали, оқ кристалл модда, сувда яхши эрийди. Унинг сувдаги эритмаси медицинада ишлатилади.

Тўрт валентли қўрғошин бирикмалари. Қўрғошин (IV)-гидрид PbH₄ ниҳоятда беқарор модда. Бирор кислота эритмасини катта зичликка эга бўлган ток таъсирида қўрғошин катоддан фойдаланиб электролиз қилиш натижасида ҳосил бўладиган водородда жуда оз миқдорда PbH₄ учрайди.

Қўрғошин (IV)-оксид PbO₂ — икки валентли қўрғошин тузларини хлор, гипохлорит таъсирида оксидлаш (ёки электролиз йўли билан оксидлаш) натижасида ҳосил бўлади; масалан:



Техникада PbO₂ олиш учун оксидловчи сифатида хлорли оҳақдан фойдаланилади.

Қўрғошин (IV)-оксид катта солиштирма оғирликка ($d = 9,37 \text{ г/см}^3$) эга бўлган кўнғир тусли кукун бўлиб, рутил (TiO₂) тузилишда кристалланади (49-расм). Унинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлиги $\Delta H = -123,0 \text{ ккал/моль}$.

Қўрғошин (IV)-оксид кислотали муҳитда жуда кучли оксидлаш хоссасини намоён қилади. Масалан, кислотали муҳитда икки валентли марганецни етти валентли ҳолатга ўтказади:



Қўрғошин (IV)-оксид 344°C га қадар қиздирилганда Pb_3O_4 ва кислородга ажралади. Агар қўрғошин (IV)-оксидга ўювчи натрий қўшиб қиздирилса, $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ таркибли комплекс бирикма ҳосил бўлади. Бу туз сув йўқотганда метаплюмбат $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ га айланади.

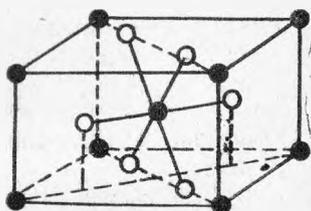
Сурик Pb_3O_4 — ортоплюмбат кислота $\text{H}_4\text{Pb}_3\text{O}_4$ нинг қўрғошинли тузидир: $\text{Pb}_3[\text{PbO}_4]$. У қоқоқ ранг кукун бўлиб, солиштирма оғирлиги 9,1 г/см³ га тенг.

Pb_3O_4 нинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлиги $\Delta H = -174,4$ ккал/моль.

Сурик Pb_3O_4 — кучли оксидловчи, масалан, калий йодидни кислотали муҳитда йодга қадар оксидлайди:



Сурик 500°C га қадар қиздирилганида термик диссоциация рўй беради:



PbO_2

рисм. Рутилининг тузилиши

Қўрғошин (IV)-галогенидлар. Қўрғошин (IV)-хлорид, худди қалай (IV)-хлорид каби, суюқ моддадир. Қўрғошин (IV)-хлорид олиш учун қўрғошин (II)-хлорид суспензиясига хлор юборилади:



Қўрғошин (IV)-хлорид сувда гидролизга учрайди:



Қўрғошин (IV)-хлорид ниҳоятда беқарор модда; унинг солиштирма оғирлиги 3,18 г/см³; у — 15°C да қотиб сарғиш кристалл массага айланади. Ишқорий металлларнинг хлоридлари қўрғошин (IV)-хлорид билан бирикиб барқарор комплекс бирикма — калий гексахлор қўрғошин $\text{K}_2[\text{PbCl}_6]$ ни ҳосил қилади.

Қўрғошин тетраэтил $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 200°C чамасида қайнайдиган суюқлик, жуда заҳарли. Бу модда тўрт валентли қўрғошиннинг бошқа бирикмаларидан шу билан фарқ қиладики, у гидролизга учрамайди ва оксидловчи хоссалар намоён қилмайди. Қўрғошини тетраэтил бензинга ағалаштирган да бензиннинг сифати яхшиланади. Қўрғошин (IV)-сульфат ниҳоятда яхши оксидловчидир.

187-§ Қўрғошин аккумулятор. Электр берилганда электр энергияни химиявий энергияга ўтказиб, электр олганда аксинча химиявий энергияни электр энергияга айлантирадиган асбоб — аккумуля-

тор деб аталади. Қўрғошин аккумулятор — сиртида катаклари бор иккита қўрғошин пластинкадан иборат; унинг бу катаклари сувга қорилган PbO бўтқаси билан тўлдирилади. Иккала пластинка ҳам шунча ёки гуттаперч идишдаги суюлтирилган сульфат кислота (солиштирма оғирлиги 1,2 г/см³ га тенг) эритмасига туширилади. Бу вақтда



реакцияси содир бўлади-да пластинкалар сиртида қийин — эрувчан PbSO₄ қавати ҳосил бўлади.

Энди, электродлар ва эритма орқали доимий ток ўтказилса, манфий электродда говак қўрғошин чўкади:



Мусбат электродда қўрғошин (IV)-оксид ҳосил бўлади:



Аккумулятор етарли даражада электрланиб бўлганда унинг манфий пластинкаси говак қўрғошин қавати билан, мусбат пластинкаси эса PbO₂ қавати билан қопланади. Бу процесс натижасида сульфат кислота эритмасининг концентрацияси ортади. Аккумулятор занжирга уланса, унинг ўзи ток манбаи бўлиб қолади; энди аккумуляторда электрсизланиш процесси кетади; бу процесснинг йўналиши электрланиш процессининг йўналишига қарама-қарши бўлади. Энди катод ва анод ўз жойларини алмаштиради.

Катодда



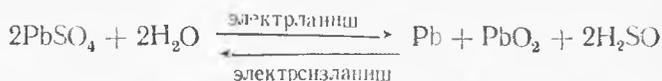
реакцияси, анодда эса



кетади.

Бу процесс вақтида сульфат кислота эритмасининг концентрацияси пасаяди.

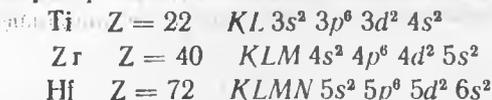
Қўрғошин аккумуляторда содир бўладиган электрланиш ва электрсизланиш процессларини қуйидаги умумий тенглама билан ёзиш мумкин:



Янги электрланган қўрғошин аккумуляторнинг электр юритиш кучи 2,2 в га тенг; ишлатилиб бўлганда унинг электр юритиш кучи 1,85 вольтдан кам бўлмаслиги керак. Демак, аккумулятор электрланиш вақтида икки валентли қўрғошиннинг бир атоми ноль валентлик, яна бир атоми тўрт валентли ҳолатга ўтади; электрсизланиш вақтида эса ноль валентни қўрғошин оксидланиб икки валентли ҳолатга ўтади, тўрт валентли қўрғошин эса қайтарилиб, у ҳам икки валентли ҳолатга ўтади.

188-§. IV-группанинг қўшимча группачаси элементлари — титан, цирконий ва гафний.

Бу элементларнинг электрон конфигурациясида d^2s^2 — электронлар бор:



Бу элементларнинг табиий барқарор изотоплари 26-жадвалда келтирилган.

26-жа д в а л

Титан группачаси элементларининг табиий изотоплари

Ti		Zr		Hf	
Масса сон	Табиатдаги титаннинг қанчасини ташкил этади	Масса сон	Табиатдаги цирконийнинг қанчасини ташкил этади	Масса сон	Табиий гафнийнинг қанчасини ташкил этади
46	7,99%	90	51,46%	174	0,163%
47	7,32%	91	11,23%	176	5,21%
48	73,97%	92	17,11%	177	18,56%
49	5,46%	94	17,40%	178	27,10%
50	5,25%	96	2,80%	180	35,22%

Титан, цирконий, гафний группачасига 104 — элемент курчатовий ҳам киради. Бу элементнинг электрон конфигурацияси:



Бу тўрт элементнинг бир қанча радиоактив изотоплари маълум. Цирконий гафнийдан хроматографик ва экстракция усулларида ажратилади. Бу усуллар билан тозаланган цирконий атом техникаси учун жуда зарур элементдир. Бу мақсад учун цирконийнинг радиоактив изотопи ^{95}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 элементларнинг металллик хоссалари эса Ti — Zr — Hf қаторида кучайиб боради.

Табиатда тарқалиш жиҳатида Ti, Zr, Hf бир-бирдан кескин фарқ қилади; Ер пўстлоғида оғирлик жиҳатдан 0,61% титан, 0,024% цирконий ва $3,2 \cdot 10^{-4}\%$ гафний бор. Демак, титан Ер пўстлоғида энг кўп тарқалган элементлардан биридир.

Таркибида титан бўлган энг муҳим минераллар титан (IV)-оксид TiO_2 (рутил, анатаз ва брукит) темир титанатлар, кальций титанатлардир. Ильменит FeTiO_3 кўпинча магнетит Fe_3O_4 билан аралаш ҳолда учрайди. $\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$ формула билан ифодаланадиган бу минерал титан магнетит деб аталади. Кальций титанатлар

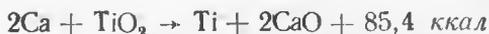
дан перовскит CaTiO_3 амалий аҳамиятга эга. Титаннинг ион радиуси ($0,64 \text{ \AA}$) алюминийнинг ион радиуси ($0,57 \text{ \AA}$) га яқин бўлгани сабабли титаннинг кўп миқдори ниҳоятда тарқоқ ҳолда алюмосиликатлар ва бокситлар таркибида ҳам учрайди. Шунинг учун бу икки элементнинг баъзи бирикмалари ўзаро изоморфдир. Тоза титан минераллари жуда сийрак учрайди. Унинг уч минерали — рутил, ильменит ва титан магнетит титан олишда саноат аҳамиятига эга.

Цирконий минералларидан циркон ZrSiO_4 , бадделент ZrO_2 лар маълум. Гафнийда мустақил минераллар йўқ дейиш мумкин. Гафний ионининг радиуси ($0,75 \text{ \AA}$), цирконийнинг ион радиуси ($0,74 \text{ \AA}$) га яқин бўлгани учун у асосан цирконий минераллари таркибида (1 — 5% гача) учрайди.

Олинмиши. Ҳозирги вақтда титан метали титан (IV)-хлоридни 900°C да кальций, магний ёки натрий металлари билан қайтариб олинади:



Титан юқори температурада жуда актив элемент бўлганлиги, унинг азот, углерод, водород билан бирикмалар ҳосил қила олиши 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 тозлаб, вакуумда ёки инерт газ атмосферасида қайта суюқлантириб ғовак бўлмаган 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 ёрдамида қаттиқ қиздириб парчаланади:



Ильменит ва титан магнетитдан (шунингдек, темир билан рутил аралашмасидан) ферротитан олинади; бу қотишманинг таркибида 10 — 25% Ti бўлади. Бу реакцияда қайтарувчи сифатида кўмир ёки алюминийдан фойдаланилади.

189- §. Титан, цирконий ва гафнийнинг хоссалари. Ti , Zr , Hf физикавий хоссалари (32-жадвал) жиҳатидан пўлатга ўхшаш ялтироқ ва юқори температурада суюқландиган металллардир. Бу металллар атомлари зич жойлашган гексагонал системада кристалланади. Лекин температура кўтарилганда полиморф ўзгариш вужудга келади; бу металлларнинг кристалл панжараси ҳажмий марказлашган куб шаклига айланади. Бу ҳодиса Ti учун 880°C да, цирконий учун 865°C да ва гафний учун 1700°C да содир бўлади. Шунга кўра бу элементларнинг ҳар қайсисининг α ва β шакл ўзгаришлари маълум.

Титан, цирконий ва гафнийнинг физикавий хоссалари

Физикавий хоссалар	Ti	Zr	Hf
Солиштирма оғирлик	4,51	6,50	13,10
Суюқланиш температураси	1735	1855	2222
α - ҳолатдаги β - ҳолатга ўтиш температураси	880	865	1700
Ионланиш потенциали I_1	6,82	6,84	7,3
Электрод потенциали (Э) $\varphi^{\circ}+$	-1,75	-1,43	-1,57
Z^{4+} ионнинг радиуси	0,64	0,87	0,86
Атом радиуси	1,46	1,59	1,58
Кристаллик панжара параметрлари a —	2,950 Å	3,231 Å	3,187 Å
b —	4,683 Å	5,147 Å	5,041 Å
Иссиқлик сифими	0,52	0,28	0,13

Гафнийнинг солиштирма оғирлиги цирконийнинг солиштирма оғирлигидан 2 марта ортиқ; бунинг сабаби шундэки, Д. И. Менделеевнинг даврий системасида гафний лантаноидлардан кейин келадиган биринчи элемент бўлиб, унинг физикавий хоссаларига «лантаноид киришим» ўз таъсирини кўрсатгандир.

Бу учала металл қаттиқ бўлишлари билан бирга яхши механик фазилатларга эга. Ti ва Zr нинг механик хоссалари бу металлларнинг тозаллигига кристалл панжарасининг тузилиши ва бошқа сабабларга боғлиқ.

Ti, Zr ва Hf нинг муҳим химиявий хоссаларидан бири шуки, улар 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 ҳам намоён қилади. Ti, Zr ва Hf элементлари инерт газлар, ишқорий ва ишқорий-ер металллардан ташқари деярли барча оддий моддалар билан реакцияга киришади. Бу элементлар:

а) хлор, бром, фтор, 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 қўшимча группача элементлари билан бирикиб, интерметаллик бирикмалар ҳосил қилади;

в) Д. И. Менделеев даврий системасида ўзларига яқин ўринларни банд қилувчи металллар билан узлуксиз қаттиқ эритмалар ҳосил қилади. Фтор ва хлор бу металлларга совуқдаёқ таъсир этади, лекин 300°C дан юқорида шиддатли реакция боради, масалан:



Ti, Zr, Hf одатдаги температурада ҳавода барқарор бўлсалар ҳам, Ti 1200 — 1300°C да, Zr эса 600 — 700°C да ҳаво кислороди билан оксидланади:



Бу реакцияларда шуъла ҳосил бўлади. Бу металллар тоза кислородда 400°C — 500°C даёқ ёниб кетади. Айниқса суёқ ҳолатдаги Ti ва Zr ҳаво кислороди билан шиддатли реакцияга киришади.

Титан, цирконий ва гафний юқори температурада азот билан шиддатли реакцияга киришиб, TiN, ZrN, HfN каби нитридлар ҳосил қилади. Бу элементларнинг бошқа металллар билан ўзаро таъсиридан қаттиқ эритмалар олинади.

Ti, Zr ва Hf металлари ўзига водородни сингдириш қобилиятига эга. Бу металлларнинг бир грамм-атоми 2 грамм-атом водородни сингдира олади. Температура ортганда металлларнинг бу қобилияти камаяди. Қайноқ сув кукун ҳолатдаги Ti, Zr, Hf билан реакцияга киришганда металл гидроксид ҳамда водород ҳосил бўлади; масалан:



Металл кукунни ўрнига яхлит металл олинганда металл сиртида ҳимояловчи оксид парда ҳосил бўлиши сабабли бу реакция дарров тўхтаб қолади, Ti, Zr ва Hf 600 — 800°C температурада сув бугини парчалайди, масалан:



Водород хлорид 300°C дан юқори температураларда Ti, Zr ва Hf билан реакцияга киришади, масалан:

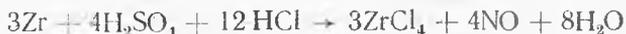


Концентрланган хлорид кислота ўзида фақат Ti ни эритади, лекин Zr ва Hf га таъсир этмайди.

Нитрат кислотанинг Ti, Zr ва Hf га таъсир этиши бу металлларнинг сирт ҳолатига боғлиқ. Агар металл сирти силлиқ бўлса, унга нитрат кислота, хатто қиздирганда ҳам таъсир этмайди (чунки қиздирганда металл сиртида ҳимоя парда ҳосил бўлиб қолади). Агар титанинг сирти гадир-будир бўлса ёки унинг ҳимоя пардаси механик таъсир билан кўчирилган бўлса, бундай металлни нитрат кислота совуқда ҳам, қиздирганда ҳам эритади:



Зар суви Ti, Zr ва Hf ни эритиб, металл тетрахлоридларга айлантиради; масалан:



Концентрланган сульфат кислота титан билан қиздирилганда титан H_2SO_4 ни SO_2 га қадар қайтаради:



Суолтирилган сульфат кислота титанга совуқда таъсир эттайда титан сиртида ҳимоя парда ҳосил бўлади; лекин бу аралашма қиздирилганда титан реакцияга киришиб, титан (IV)-сульфат ҳамда водород ҳосил қилади.

Титан бирикмаларнинг эритмалари водород пероксид таъсиридан равшан қовоқ рангга киради. Етарли даражада концентрланган эритмаларга аммиак таъсир эттириб жигар ранг-саргини тусли пероксатитан кислота H_4TiO_5 чуқртириш мумкин. Тўртинчи группа элементларнинг кислород билан бирикиш қобилияти ажойиб тарзда ортиб боради.

Бу элементлар диоксидларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари қийматларига мувофиқ бу қобилият қуйидаги тартибда ўзгаради (28-жадвал):

IV группа элементлари диоксидлари ҳосил бўлиш иссиқлиги

28-жадвал

Диоксид	PbO ₂	SnO ₂	CeO ₂	CO ₂	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂
Ҳосил бўлиш иссиқлиги (ккал/моль ҳисобида)	65	138	127	94	203	219	258	272

Сульфидлари. Тўрт валентли титан, цирконий ва гафний тузлари эритмасига водород сульфид таъсир эттирилганда TiS_2 , ZrS_2 , HfS_2 таркибли сульфидлар ҳосил бўлади.

Улар юқори температураларда суюқланадиган қаттиқ жисмлардир.

Галогенидлари. Титан, цирконий ва гафний ўз галогенидларида +2, +3 ва +4 валентлик намойиш қилади; энг барқарор галогенидларда титан, цирконий ва гафний тўрт валентли ҳолатда бўлади. Бу бирикмаларни MeX_2 , MeX_3 , MeX_4 кўринишида ёзамиз (бу ерда X-галоген). MeX_2 лар типик ион бирикмалар бўлиб, тузлар жумласига киради. MeX_2 лар қайтарувчи хоссаларга эга. TiX_2 — ZrX_2 — HfX_2 қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин MeX_2 бирикмаларнинг қайтарувчи қобилиятлари кучайиб боради.

Умуман MeX_2 таркибли бирикмалар беқарор моддалар ҳисобланади. MeX_3 бирикмалар туз хоссаларига эга, улар сувда қисман гидролизланади.

MeX_4 бирикмалар (яъни тетрагалогенидлар) осон суюқланадиган кристалл моддалардир ($TiCl_4$ уй температурасидаёқ суюқ ҳолатда бўлади).

Галогенидлар суюқ ҳолатда электр тоқини ўтказмайди. Кўпчилик тетрагалогенидлар рангсиз моддалардир. Фақат $TiBr_4$, TiI_4 , ZrI_4 рангли кристаллар ҳосил қилади. Тетрагалогенидларда галоген билан металл орасида кўпроқ ковалент боғланиш қарор топади.

Титан, цирконий ва гафнийнинг тетрагалогенидлари сувда гидролизланади.

Бу гидролиз бир пача босқичда боради. Натижада бу элементларнинг оксигалогенидлари ҳосил бўлади, масалан:



Шундай қилиб, цирконий оксихлорид $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ни кристалл ҳолатда олиш ва шу йўл билан цирконийни бошқа элементлардан ажратини мумкин. Ти-

там, цирконий ва гафнийнинг тетрагалогенидлари водород галогенид кислоталар билан ва уларнинг тузлари—галогенидлар билан бирикмиш реакцияларига киришиб $Me_2(MeX)_6$ типдаги комплекс бирикмалар ҳосил қилади. (Me — бир валентли металл); масалан:



Титан (IV)-сульфат $Ti(SO_4)_2$ ҳосил қилиш учун $TiCl_4$ ни SO_2Cl_2 да эритилган сульфат ангидрид билан реакцияга киритилади. Агар реакция сувдаги эритмаларда олиб борилса, фақат титанил сульфат $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ ҳосил бўлади. Цирконий (IV)-сульфат сувсиз $Zr(SO_4)_2$ ҳолатда ва $Zr(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ таркибли кристаллгидрат ҳолида маълум. Цирконий (IV)-сульфат эритмаси электролиз қилинганда катодда водород ажралиб чиқади, цирконий ва сульфат ион анод томон ҳаракат қилади. Бу ҳодисага асосланиб цирконий сульфатининг гидратини $H_2[ZrO(SO_4)_2]$ таркибли комплексе кислота деб қаралади.

Титан нитратлар ҳосил қилмайди. Лекин цирконийнинг $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Zr_2O_7(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ ва $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ таркибли нитратлари маълум. Цирконий (IV)-нитрат $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ узидан нитрат кислота чиқариб цирконий нитратга $[Zr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]_n$ айланади.

XVIII боб

ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ УЧИНЧИ ГРУППАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

190- §. Умумий характеристика. Даврий системанинг учинчи группаси асосий ва қўшимча группачалардан иборат. Асосий группачага типик элементлар — (бор В, алюминий Al, галлий группачаси) галлий Ga, индий In, таллий Tl, қўшимча группачага — скандий группачаси (скандий Sc, иттрий Yt, лантан La ва актиний Ac) киради: 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 ярим ўтказгичлар қаторига киради.

III группадаги асосий группача элементларининг оксидланиш даражаси асосан +3 га тенг; фақат таллийнинг оксидланиш даражаси +1 ва +3 бўла олади. Даврий системанинг биринчи группасидан учинчи группасига ўтган сари гидроксидларнинг асосли хоссалари сусайиб боради. $LiOH$ — кучли асос, $Be(OH)_2$ — амфотер бирикма, $B(OH)_3$ эса кислотали хоссалар намоён қилади.

Al^{3+} дан Tl^{3+} га ўтган сайин ион радиуслар катталашади; шу сзбабли $Al(OH)_3$ — $Ga(OH)_3$ — $In(OH)_3$ — $Tl(OH)_3$ қаторида чапдан унга ўтган сайин гидроксидларнинг асосли хоссалари кучайиб боради. Лекин бу хоссанинг кучайиши ниҳоятда сустлик билан содир бўлади; чунончи: $Al(OH)_3$ — амфотер модда, $Ga(OH)_3$ ҳам амфотер, $In(OH)_3$ да озгина асосли хосса намоён бўлади, лекин барибир у ҳам амфотер модда; $Tl(OH)_3$ да амфотерлик хосса ниҳоятда кучсиз ифодаланган.

III группадаги асосий группача элементларининг бундай хоссаларга эга булиши уларнинг атом ва ионлари тузилишига боғлиқ. В, Al, Ga, In, Tl атомларининг сиртқи қават тузилиши бир-бириникига ўхшайди;

ҳаммасида ҳам s^2p — электронлар бор. V^{3+} , Al^{3+} ионларининг тузилиши инерт газ атомлари тузилишига ўхшайди. Бу иккала ионнинг сиртқи қаватида саккизтадан электрон бор; лекин Ga^{3+} , In^{3+} ва Tl^{3+} ионларининг сиртқи қаватида 18 тадан электрон бор; бу 18 электроннинг 10 таси d -электрон, 6 таси p -электрон ва иккита-си s -электронлардир.

Шунинг учун ион радиусларнинг катталашуви Al^{3+} дан кейин жуда ҳам суғлашади; $\text{Э}(\text{OH})_3$ ларда асосли хоссаларнинг суғлиб боришига сабаб ҳам ана шунда.

Бу ерда ҳам, худди II группдаги каби «диагонал» ўхшашлик намоён бўлади: $Al(\text{OH})_3$ нинг хоссалари $Be(\text{OH})_2$ никига ўхшайди; ундан ташқари В билан Si орасида ҳам диагонал ўхшашлик бор.

Яна шунинг айтиб ўтиш керакки, учинчи группанинг асосий группача элементлари ичида таллий алоҳида вазиятни эгаллайди: Унинг $Tl\text{OH}$ таркибли гидроксиди кучли асос. Бу ерда таллийнинг оксидланиш даражаси +1 га тенг бўлишининг сабаби шундаки, атом радиуси ортган сари s -электронлар билан p -электронлар орасида энергетикавий айирма кучая боради. Шунга кўра, Tl нинг p -электрони биринчи навбатда валент электронга айланиб кетади. (Бу ҳол VI даврининг бошқа элементларида ҳам рўй беради). Аммо индийда ҳам, галлийда ҳам бу ҳодиса содир бўлмайди. Шунинг учун Ga^{3+} иони кучли қайтарувчи бўлгани ҳолда, Tl^{3+} иони кучли оксидловчидир. $Tl\text{OH}$ таркибли гидроксиднинг кучли асос бўлишининг сабаби эса Tl^{3+} ионининг катта радиусли ва кичик зарядли эканлигидан келиб чиқади.

III группдаги қўшимча группача элементларининг (скандий, итрий, лантан, актинийларнинг) оксидланиш даражалари ҳам +3 га тенг; уларнинг гидроксидлари ҳам $\text{Э}(\text{OH})_3$ формуласига эга.

Скандий, итрий, лантан ва актиний атомларининг тузилиши В ва Al атомларининг тузилишига ўхшамайди, лекин V^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} ва Ac^{3+} ионларининг сиртқи қават тузилиши бир-бириникига ўхшайди; бу ионларнинг сиртқи қават тузилиши инерт газ атомларининг сиртқи қават тузилишига ўхшайди: ҳаммасининг сиртқи қаватида ҳам 8 тадан (фақат V^{3+} да иккита) электрон бўлади. Шунинг учун ҳам $B(\text{OH})_3$ — $Al(\text{OH})_3$ — $Sc(\text{OH})_3$ — $La(\text{OH})_3$ — $Ac(\text{OH})_3$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин асосли хоссалар тезда кучайиб боради. $Sc(\text{OH})_3$ кучсиз асос бўлгани ҳолда $La(\text{OH})_3$ кучли асосдир. La^{3+} ва Ac^{3+} ионларининг радиуслари катта бўлганлиги сабабли, уларнинг гидроксидларида $\text{Э} — \text{O}$ боғланиши кучсиздир: шунинг учун ҳам бу асослар ўзларининг кучи жиҳатидан II группанинг асосий группачаси элементлари гидроксидларига яқин туради.

Лантаноидлар оиласини ташкил этувчи 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 $\text{Э}(\text{OH})_3$ таркибли гидроксидларида амфотерлик намоён бўлмайди. Бу гидроксидларнинг асосли хоссалари $Sc(\text{OH})_3$ дан $Lu(\text{OH})_3$ га ўтган сайин

заифлашиб боради, чунки ионларнинг радиуси Ge^{3+} дан Lu^{3+} га ўтган сари кичиклашади. (Ион радиусларнинг бу каби кичикланиши «лантаноид киришим» номини олган). Ge^{4+} ионнинг радиуси Ge^{3+} ионнинг радиусига қараганда кичик бўлгани учун $\text{Ge}(\text{OH})_4$ да асосли хоссалар кучсизроқ ифодаланган, унда амфотерлик хоссалар ҳам намоён бўлади.

Ак т и о и д л а р н и н г оксидланиш даражаси +2 дан +4 га қадар бўлади. Лекин тартиб номери ортган сайин актиноидлар учун +3 га тенг бўлган оксидланиш даража асосий ўринни эгаллай бошлайди. Торийнинг оксидланиш даражаси +4 га тенг. $\text{Th}(\text{OH})_4$ амфотерлик кўрсатмайди, у фақат асос хоссаларни намоён қилади. Бу ҳодиса Th^{4+} ионнинг радиуси катта эканлиги билан изоҳланади. Ураннын оксидланиш даражаси кўпинча +6 га тенг бўлади. Унинг гидроксиди $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ таркибга эга; у уранил гидроксид номи билан юритилади. Бу модда амфотер хоссаларга эга. Лекин унинг асосли хоссалари кислотали хоссаларидан устун туради. Шунинг учун $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ишқорлар билан суюқлантирганда, 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, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — уранил нитрат ва ҳоказо. Юқори оксидланиш даражасига эга бўлган бошқа элементларда ҳам UO_2^{2+} га ўхшаш мураккаб таркибли ионлар ҳосил қилиш қобилиятини учратамиз. Масалан, сульфат кислотанинг формуласини $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ шаклида ёзиш мумкин; шунингдек, SO_2F_2 , SO_2Cl_2 таркибга эга бирикмалар ҳам маълум. Булар ўз таркиблари билан уранилнинг тузларини эслатади. Лекин таркибида $(\text{SO}_2)^{2+}$ бўлган бирикмаларнинг сони жуда оз; UO_2^{2+} ли бирикмаларнинг сони эса жуда кўп. Бунинг сабаби шундаки, S^{6+} ионнинг радиуси кичик ($0,3 \text{ \AA}^\circ$); U^{6+} нинг радиуси эса анча катта ($0,8 \text{ \AA}^\circ$). Шунга кўра S^{6+} — ион ўз атрофида иккита эмас, тўртта кислород атомини жойлаштира олади: SO_4^{2-} иони UO_4^{2-} ионидан кўра мустақкам иондир.

Уранил гидроксид амфотер хоссали бўлгани учун уни ишқорлар билан суюқлантирилганда уранатлар (масалан, Na_2UO_4) ва диуранатлар (масалан, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) ҳосил бўлади.

Плутонийнинг оксидланиш даражаси асосан +4 га тенг. Актиноидлар оиласида торийдан лоуренцийга ўтган сайин тўрт валентлик мусбат ионларнинг радиуслари кичиклашиб боради. Бу ҳодиса лантаноидлар оиласидаги «лантаноид киришим» ни эслатади. Шунга кўра Pu^{4+} ионининг радиуси Th^{4+} ионининг радиусидан кичикдир.

$\text{Th}(\text{OH})_4$ га қараганда $\text{Pu}(\text{OH})_4$ нинг асосли хоссалари кучсизроқ ифодаланган.

191 - §. Бор. $Z=5$. Атом оғирлиги 10,811; табиий барқарор изотопларининг масса сонлари 10 (табиатдаги В нинг 18,45%) ва 11 (табиатдаги В нинг 81,55%). Электрон конфигурацияси $K2s^2 2p^1$.

Борни дастлаб Гей-Люссак ва Тенар 1808 йилда олишга муваффақ бўлдилар.

Тоza борнинг учта кристалл шакл—ўзгариши маълум; тетрагонал системадаги борнинг сол. огир. $d=2,31 \text{ г/см}^3$; ромбик борнинг сол. ог. $2,35 \text{ г/см}^3$; кристалл бор 2300°C да суюқланади, 2550° да қайнайди. Бор ярим ўтказгич бўлиб, унинг уй температурасидаги электр қаршилиги жуда катта; борнинг электрга қаршилиги температура ошганда камаяди. Бор диамагнит модда. У, баъзан «аморф» ҳолатда ҳосил бўлади. Аморф борни металлларда эритиб, кристалл бор олинади. Қаттиқлик жиҳатидан бор олмосдан кейинги биринчи ўринни эгаллайди.

Борнинг атом радиуси $0,97 \text{ \AA}$, B^{3+} ионининг радиуси $0,2 \text{ \AA}$. Борнинг нисбий электр манфийлиги 2. Ионланиш потенциаллари: $I_1 = 8,3 \text{ эв}$, $I_2 = 25,1 \text{ эв}$, $I_3 = 37,9 \text{ эв}$, $I_4 = 259 \text{ эв}$.

Бор тарқоқ элемент. Бор огирлик жиҳатдан Ер пўстлоғининг $3 \cdot 10^{-1} \%$ ини ташкил қилади. Унинг табиатда учрайдиган асосий минераллари борат кислота H_3BO_3 ва унинг тузи бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ дир. Италиянинг Тоскана деган жойидаги иссиқ булоқлардан анча миқдорда борат кислота H_3BO_3 олинади. Бура Калифорниянинг баъзи туз конларида бўлади. Совет Иттифоқида бор минераллари Жанубий Уралда, ғарбий Қозоғистоннинг Индер кўли яқинида, Кавказда ва Керчь ярим оролида учрайди.

Тоza бор BВг_3 ни кварц найда 800° — 1000°C да водород билан қайтариш орқали ёки бор галогенидларни вольфрам ёки танталда 1300° да парчалаш йўли билан олинади. Бор оксиди натрий ёки магний металлари билан қайтарилганида қўнғир тусли «аморф бор» олинади:



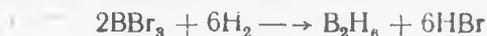
Боратларни электролиз қилиш йўли билан ҳам бор олинади. Бор одатдаги шароитда фақат фтор билан, қаттиқ қиздирганда кислотадор, азот, олтингурут ва бошқа металлмаслар билан бирикади. Суултирилган кислоталарда бор эримайди. Бор 1300 — 2000 да инерт газ атмосферасида кўпчилик (ишқорий металллардан ташқари) металллар билан боридлар беради.

Боридларнинг умумий формуласи Me_xB_y (бунда x ва y бутун сонларни Me — металл атомини кўрсатади). 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 молекуллари бир-биридан ажралган ҳолда мавжуд бўлади; бор атомлари кўп бўлганда эса борид молекулалари ўзаро занжир, тўр ва каркас шаклда полимерланади. Оғир металлларнинг боридларидаги химиявий боғланишда фақат валент электронлар эмас, балки металл атомнинг d -орбиталларидаги электронлар ҳам иштирок этади. Бунинг натижасида жуда мустаҳкам химиявий боғланиш вужудга келади. Шунга кўра боридлар жуда қаттиқ ва қийин суюқланувчан моддалардир. Хром, цирконий, титан, ниобий ва танталнинг боридлари sanoatда реактив двигателларнинг деталларини ясашда

ишлатилади. Барий, лантан ва церий боридлари электрон асбобларнинг катодлари учун керакли материалдир.

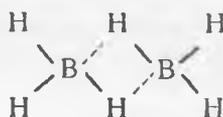
Бор гидридлари таркиби B_nH_{n+4} ва B_nH_{n+6} формулалар билан ифодаланади. Масалан, диборан B_2H_6 , тетраборан B_4H_{10} ; пентаборан B_5H_9 , B_6H_{11} , декаборан $B_{10}H_{14}$ ва ҳоказо

Диборан B_2H_6 ни паст босимда водород билан қайтариш орқали олинади:



Магний боридни суюлтирилган HCl да эритиб тетраборан олинади. BH_3 таркибли боран олинган эмас.

Бор гидридларида ковалент боғланиш билан бир қаторда водород боғланиш ҳам бўлади. Масалан:

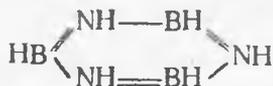


бу ерда пунктир чизиқ водород боғланишини кўрсатади. Бор гидридлари газсимон, суюқ ва қаттиқ моддалар бўлиши мумкин, улар ёқимсиз ҳидли ва заҳарли бўлиб сув таъсирдан парчаланadi. Бор гидридларнинг кўпчилиги термик жиҳатидан беқарор моддалар, уларнинг баъзилари ҳатто ҳавода ёниб ҳам кетади. Бор гидридлари ракета, авиация учун ёнилғи сифатида ва металлларнинг сиртнини бор билан қоплаб, уларни коррозияга бардошли қилиш учун кенг равишда ишлатилади.

Диборан B_2H_6 аммиак билан бирикиб $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ таркибли бирикма ҳосил қилади. Маҳсулот $200^\circ C$ гача қиздирилганда боразол $B_3N_3H_6$ «анорганик бензол» ҳосил бўлади:



Боразолнинг тузилиш формуласи бензолнинг тузилиш формуласини эслатади:



Боразолнинг қайнаш температураси $55^\circ C$. У худди бензол сингари ўзида ёғни эритади.

Диборанга металл алкиллар (масалан, $LiCH_3$) таъсир эттирилганда металлборгидридлар, чунончи, $LiBH_4$ ҳосил бўлади. Металлборгидридлар ниҳоятда кучли қайтарувчилар сифатида қўлланилади.

Юқори температурада бор галогенлар билан бирикиб бор галогенидларни ҳосил қилади.

BF_3 — $128,7^\circ C$ да музлайди; $99,9^\circ$ да қайнайди, $d = 1,58 \text{ г/см}^3$ (суюқ ҳолатда).

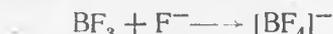
BCl_3 — 107,3°C да музлайди, + 13°C да қайнайди, $d = 1,35 \text{ г/см}^3$.

BBr_3 — 47,5°C да музлайди; + 91,2°C да қайнайди, $d = 2,65 \text{ г/см}^3$.

BI_3 — 49,5° да суюқланади; + 210° да қайнайди, $d = 3,35 \text{ г/см}^3$.

Бор галогенидлар жуда яхши гидролизланади.

Бор фторид BF_3 органик моддаларни полимерлаш ва конденсатлаш реакцияларида катализатор сифатида ишлатилади. Бор фторид ўзига фтор ионини қўшиб олиб бор тетрафторид ионига айланади:



Водород бор тетрафторид кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$ флюорит кислота HF га қараганда кучлироқ кислотадир.

Бор хлорид BCl_3 ва бор бромид BBr_3 рангсиз суюқликлардир.

Бор йодид BI_3 рангсиз гидроскопик кристаллар ҳосил қилади. Бор йодид CCl_4 да, CS_2 да ва бензолда эрийди.

Бор оксид B_2O_3 — борат кислотани сувсизлаш натижасида ҳосил бўлади. У рангсиз шиша симон модда бўлиб, 209° да юмшайди. Бор оксид кислотали хоссага эга, унинг зичлиги $d = 1,84 \text{ г/см}^3$, у экзотермик модда $\Delta H = -297 \text{ ккал/моль}$. Бор оксид металллар таъсиридан тезда қайтарилади.

У борат кислотанинг ангидридидир.

Борат кислота H_2BO_3 рангсиз, япроқчалар шаклида кристалланади. Борат кислотанинг сувда эрувчанлиги температура ортуви билан ортади (0°C да 100 г сувда 19,5 г, 100°C да 291 г эрийди). H_2BO_3 ниҳоятда кучсиз кислота, унинг диссоциация константалари қуйидаги қийматларга эга:

$$K_1 = 7,3 \cdot 10^{-10}; \quad K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}; \quad K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$$

Борат кислота сувсизлантирилганда аввал метаборат кислота HBO_2 , сўнгра тетраборат кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ва ниҳоят бор оксид B_2O_3 ҳосил қилади. Борат кислотага ишқорлар таъсир этганида ортоборат кислота тузлари олинади:



Борат кислота концентранган H_2SO_4 иштирокида спиртлар билан реакцияга киришиб учувчан эфирлар ҳосил қилади:



Бу реакцияда борат кислотанинг триметил эфيري ҳосил бўлади (унинг қайнаш температураси 68,7°C). Борат кислотанинг эфирлаи яшил рангли алани билан ёнади. Бу реакциядан аналитик химияда бор бор-йўқлигини аниқлашда фойдаланилади.

Бор ва унинг бирикмалари техника ва халқ хўжалигида кенг қўлланилади. Пулатга ва рангли металллар қотишмаларга оз миқдорда бор қўшилса, қотишманинг механик хоссалари яхшиланади. Борнинг изотопи ^{10}B иссиқ нейтронларни ўзига ютиши сабабли бор ядро техникасида ишлатилади. Бор карбид B_4C реакторларнинг бошқариш стержеиларини тайёрлаш учун материал сифатида қўл-

ланилади. Маҳсус счёчикларда бор ёғдими билан нейтронлар рўйхатга олинади, чунки бор нейтронлар билан ядро реакциясига киришиб альфа нурлар чиқаради:



Борат кислота шиша саноатида эмаллар таёрлашда, қишлоқ хўжалигида ва медицинада қўлланилади. Бура металлларни пайвандлашда, эмаль ва сирлар тайёрлаш учун ишлатилади.

192- §. Алюминий. Тартиб номери 13, атом оғирлиги 26,9815. Барқарор изотопининг масса сони 27 (у, табиий алюминийнинг 100% ини ташкил этади). Электрон конфигурацияси $KL3s^23p^1$.

Алюминийли аччиқтош қадим замонлардан бизга маълум; лекин металл ҳолидаги алюминийни дастлаб Эрстедт ва Вёлер 1821 — 1827 йилларда олишга муваффақ бўлдилар. Алюминий сўзи «аччиқтош» нинг латинча номидан келиб чиққан.

Алюминий табиатда тарқалганлиги жиҳатидан барча металллар ичида биринчи, умуман барча элементлар ичида эса учинчи ўринни эгаллайди. У Ер пўстлогининг 8,8% ини ташкил қилади. Алюминий табиатда фақат бирикмалар ҳолида учрайди. Унинг 250 дан ортиқ табиий минерали маълум; уларнинг 100 тасидан кўпи алюминийли силикатлардир. Алюминийнинг муҳим минераллари: 1. Дала шпати (ортоклаз) $K[AlSi_3O_8]$, буни соддалаштириш мақсадида қуйидагича ёзилади: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

2. Натрийли дала шпати (альбит) $Na(AlSi_3O_8)$ ёки $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. 3. Кальцийли дала шпат (анортит) $Ca[Al_2Si_2O_8]$ ёки $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Алюминийнинг техника аҳамиятига эга бўлган минераллари: боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$; криолит Na_3AlF_6 ёки $3NaF \cdot AlF_3$ дир (ҳозирги вақтда криолит сунъий усулда олинади). Булардан ташқари, яна: каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (табиатда каолинит алюмосиликатларнинг емирилишидан ҳосил бўлади).

Нефелин $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, корунд Al_2O_3 ва слюдалар (масалан, калийли слюда — мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$, магнийли слюда $K[Mg, Fe][AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ ва таркибида литий бўлган слюда — лепидолит) учрайди. Корунд жуда қаттиқ тош; унинг таркибида турли қўшимчалар бўлгани учун у ҳира тусда бўлади. Ёқут, феруза номли қимматбаҳо тошлар ҳам, таркибида турли қўшимчалар бўлган тиниқ корундир (масалан, ёқутда хром, ферузада титан ва темир қўшимчалари бўлади).

Алюминийнинг олинishi. Эрстедт ва Вёлер алюминий хлоридга металл ҳолидаги калий таъсир эттириб алюминий олганлар:



Ҳозирги вақтда алюминий олиш учун 1886-йилда Геру ва Холл топган электролиз усулидан фойдаланилади. Бу метод назарияси П. Т. Федотьев томонидан таклиф этилган. Бунда хом ашё 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_3AlF_6 бўлади. Суюқланган криолит-

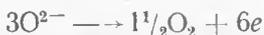
дан фойдаланишнинг сабаби, шундаки, Al_2O_3 билан Na_3AlF_6 962° да суюқланидиган эвтектик қотишма ҳосил қилади; бу эвтектик қотишма таркибида 10% Al_2O_3 бўлади. Шу сабабли электролизни пастроқ температурада олиб бориш мумкин. Электролитнинг суюқланиш температурасини янада пасайтириш мақсадида унга турли фторидлар (CaF_2 , MgF_2 ёки AlF_3) қўшилади. Электролиз процесси 900° атрофида олиб борилади. Анод сифатида графит таёқчалар ва катод сифатида эса прессланган кўмир ёки графит ишлатилади. Суюқ аралашмадаги алюминий оксид Al^{3+} ва O^{2-} ионларига парчаланadi:



Ток берилганида Al^{3+} ионлари катодда зарядсизланади:



O^{2-} ионлари эса анодда зарядсизланади:



Анодда ажралган кислород кўмир билан реакцияга киришиб CO ва CO_2 ҳосил қилади.

Электролизёр тубига суюқ ҳомаки алюминий йиғилади. Сўнгра у электролитик усулда тозаланади: ҳомаки алюминийдан анод ўрнида, тоза алюминийдан эса катод сифатида фойдаланиб, таркибида 99,99% Al бўлган тоза маҳсулот олинади.

Алюминийнинг хоссалари. Алюминий — кумуш каби оқ енгил ($d = 2,7 \text{ г/см}^3$) металл. Ёқлари марказлашган куб панжарада кристалланади ($a = 4,0494 \text{ \AA}$); 658,6°С да суюқланади, 2447°С да қайнайди; атом радиуси 1,43 $\overset{\circ}{\text{A}}$, ион радиуси $R_{Al^{3+}} = 0,57 \overset{\circ}{\text{A}}$; алюминийнинг ионланиш потенциаллари: $I_1 = 5,984 \text{ эВ}$ ($Al \longrightarrow Al^+$), $I_2 = 18,82 \text{ эВ}$ ($Al^+ \longrightarrow Al^{2+}$) ва $I_3 = 28,44 \text{ эВ}$ ($Al^{2+} \longrightarrow Al^{3+}$) қийматларга эга. Унинг иссиқ ўтказувчанлиги миснинг иссиқ ўтказувчанлигининг қарийиб 50% ини, электр ўтказувчанлиги миснинг электр ўтказувчанлигининг 65% ини ташкил қилади. Алюминий кучсиз парамагнитлик намоён қилади. У ниҳоятда пластик модда, совуқда ҳам, иссиқда ҳам алюминийга механик ишлов бериш қулай. Ундан юпқа барақа ва ингичка симлар тайёрлаш мумкин.

Алюминий химиявий жиҳатдан жуда актив металл; унинг нормал электрод потенциални $E^0 = -1,67 \text{ в}$.

Алюминийнинг кислород билан бирикиш қобилияти ниҳоятда кучли бўлганлиги сабабли унинг сирти узлуксиз зич парда билан қопланади; бу парда металлга жуда маҳкам ёпишган бўлиб, алюминийни ҳавода, сув таъсирида қиздирганда емирилишдан сақлайди.

Кукун ҳолидаги алюминий ҳавода қиздирилганда ёнади:

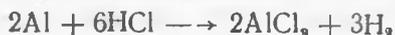


Ҳимоя пардаси кўчирилган алюминий сувдан водород ажратиб чиқаради. Алюминий, деярлик барча кислоталар билан реакцияга киришади; концентрланган совуқ нитрат кислотада пассивланади.

Алюминий ишқорларда эриб алюминатларга айланади: бунда реакция натижасида водород ажралиб чиқади:



Кислоталарда эриганда ҳам водород ажралиб чиқади:



Алюминий одатдаги температурада галогенлар билан бирикиб алюминий галогенидларни ҳосил қилади. Масалан, алюминий кукунининг йод билан аралашмасига бир томчи сув (бу ерда сув катализаторлик вазифасини бажаради) қўшилганда иссиқлик ва ёруғлик чиқадиغان қуйидаги реакция содир бўлади:



Алюминий 800°C да азот билан бирикиб алюминий нитрид AlN , 1000°C да олтингугурт билан Al_2S_3 , 2000°C да кўмир билан алюминий карбид Al_4C_3 ҳосил қилади.

Алюминий водород билан бевосита бирикмайди, лекин юқори температурада водородни эритади, масалан, 1000°C да 1 см^3 алюминий $0,2\text{ см}^3$ водородни эритади.

Алюминий триметил $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ билан водород аралашмасидан электр разряд ўтказиб алюминий гидрид $(\text{AlH}_3)_x$ олиш мумкин, алюминий гидрид оқ тусли аморф модда, 105°C да парчланади. Ишқорий металлларнинг алюминийли гидридлари, масалан, литий-алюминий гидрид $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ катта аҳамиятга эга моддадир. $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ҳосил қилиш учун литий гидрид ва алюминий хлориднинг эфирдаги эритмалари қуйидагича ўзаро реакцияга киритилади:



$\text{Li}[\text{AlH}_4]$ — эфирда эрийдиган, қуруқ ҳавода барқарор, 125°C билан 150°C орасида парчаланадиган кристалл модда. У қайтарувчи сифатида ишлатилади. Унинг эфирдаги эритмасига алюминий хлорид таъсир эттириб алюминий гидрид олиш мумкин:



193- §. Алюминий бирикмалари. Алюминий ўзининг барча барқарор бирикмаларида +3 валентли бўлади. Алюминий оксид Al_2O_3 нинг 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 тусли кристалл модда, у ромбоэдрик катакларда кристалланади. Унинг қаттиқлиги Моос шкаласида 9 га тенг (олмосники — 10): 2046°C да суюқланади.

Алюминий оксиднинг ҳосил бўлиш иссиқлиги $\Delta H = -399 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ дир. Шунинг учун алюминий жуда кўп металл оксидларидан кислородни тортиб олиб, металлни қайтаради, масалан:



Бу реакция натижасида кўп миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади, температура 3500°C га кўтарилади. Шунга ўхшаш реакциялар ёрдамида оксидлардан металллар Н. Н. Бекетовнинг *алюминотермик* усулида олинади.

Корунд химиявий моддалар таъсирига ниҳоятда чидамли модда. Хира корунддан жилвир, тигель печларнинг асталлари ва бошқа ўтга чидамли буюмлар тайёрланади. Жилвир учун керакли корунд, бокситларни электр печда қиздириш йўли билан олинади. Тиниқ корунд (ёқут қўринишида) кучли нур чиқарувчи лазерларнинг таркиб қисмлари учун ишлатилади. Кучли лазердан чиққан игнасимси ёруғлик дастаси бир неча миллион атмосферага тенг ёруғлик босими кўрсатади. Булар ёрдамида каттиқ тоғ жинсларини тешиш, егининг сунъий йўлдошларини бир орбитадан иккинчи орбитага учирish мумкин. Ҳозирги вақтда ёқут ҳам сунъий усулда олинади (бунинг учун кукун ҳолидаги Al_2O_3 билан хром оксид аралашмаси қиздириб суюқлантирилади).

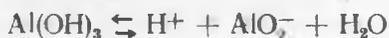
γ - Al_2O_3 кубсимон панжарада кристалланади, у яхши адсорбент (яъни бошқа моддаларни сингдирувчи) сифатида хроматографияда ишлатилади.

Алюминий (I)-оксид Al_2O учувчан модда бўлиб, алюминий билан Al_2O_3 аралашмаси юқори температурада қиздирилганда ҳосил бўлади.

Алюминий гидроксид $Al(OH)_3$. Алюминий тузлари эритмасига ишқорлар таъсир эттирилганда $Al(OH)_3$ чўкмаси ҳосил бўлади. У $pH = 4,1 - 6,5$ қийматга эга бўлган кучсиз кислотали муҳитда чўқади; сувда кам эрийди; унинг эрувчанлик кўпайтмаси

$$[Al^{3+}] [OH^{-}]^3 = 8 \cdot 10^{-32} \frac{\text{моль}^4}{\text{л}^4} \text{ дир. } Al(OH)_3$$

кислота каби диссоциланиш



константаси $4 \cdot 10^{-13} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; $Al(OH)_3$ амфотер электролит унинг асос тарзида тўла диссоциланиш константаси $1 \cdot 10^{-33}$ га тенг. $Al(OH)_3$ ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам яхши эрийди.

$NaAlO_2$ — натрий метаалюминат деб юритилади. Магний метаалюминат $Mg(AlO_2)_2$ табиатда шпинель номли минерал тарзида учрайди. Эритмадан чўкадиган алюминий гидроксиднинг ҳолати эритмадаги pH қийматига ва температурага боғлиқ. Паст температурада чўккан гидроксид гел хоссаларига эга, у аста-секин қисман кристалл шаклга ўтади. Юқори температурада ($150^\circ C$ ларда) кислотали эритмадан $AlO(OH)$ таркибли чўкма ҳосил бўлади. Жуда юқори температурада алюминий гидроксид γ - Al_2O_3 га айланади; $1000^\circ C$ дан юқорида α - Al_2O_3 ҳосил бўлади.

$AlO(OH)$ нинг кристаллик шакл-ўзгариши табиатда диаспар номли минерал ҳолида учрайди. Диаспар $420^\circ C$ гача қиздирилганда α - Al_2O_3 га айланади.

Al^{3+} иони кичик радиусли (унинг радиуси $0,57 \text{ \AA}$) ва катта зарядли бўлгани учун, кучли қутбловчи таъсир кўрсатади. Шу сабабли алюминий тузлари эритмалардан сув молекулалари билан бирга кристалланади; масалан $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Алюминий тузлари рангсиз, (фосфат, силикат ва яна бир нечаларидан ташқари) сувда яхши эрийди. Уларнинг баъзилари чунончи Al_2S_3 , $Al(CH_3COO)_3$ тўлиқ гидролизланади. Кучли кислоталарнинг алюминий тузлари (алюминий сульфат, алюминий нитрат) ҳам сувда гидролизланади, улар кислотали реакция намоён қилади; масалан,



Алюминий сульфат сувни тозалашда, қоғоз ишлаб чиқаришда ва ҳоказоларда ишлатилади.

Агар алюминий сульфат эритмасига K_2SO_4 ёки $(NH_4)_2SO_4$ қўшиб, ҳосил бўлган аралаш эритма буғлатилса, каллий ёки аммонийли аччиқтошлар кристалланади. Аччиқтошлар каллий ва алюминий сульфатлардан иборат қўшалок тузлардир:



Аччиқтошлар саноатда, медицинада, қандолатчиликда ишлатилади.

Алюминий хлорид $AlCl_3$ (ёки Al_2Cl_6) кўпинча органик синтезларда катализатор сифатида ишлатилади.

Алюминийнинг бир қанча органик бирикмалари маълум. Масалан, триэтилалюминий $Al(C_2H_5)_3$ этилендан полиэтилен олишда катализатор сифатида ишлатилади.

194- §. Галлий. Галлий даврий системада 31- катакга жойлашган; атом оғирлиги 69,72; барқарор изотоплари ^{69}Ga (Ер қобиғидаги галлийнинг 60,2% и) ва ^{71}Ga (Ер қобиғидаги галлийнинг 39,8% и). Галлийнинг сунъий радиоактив изотопларидан ^{72}Ga (ярим емирилиш даври 14,2 соат) радиоактив индикатор сифатида фойдаланилади. Ga нинг электрон конфигурацияси: $KLM4s^24p^1$.

Галлийнинг мавжудлигини 1871 йилда Д. И. Менделеев олдиндан айтган эди. Уни 1875 йилда француз олими Лекок де-Буабодран соф ҳолда ажратиб олиб, хоссаларини ўрганди. Бу олимнинг тадқиқотлари Д. И. Менделеев фикрини тўла тасдиқлади.

Галлий Ер пўстлогининг $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ ини ташкил қилади. Унинг ягона минерали галлит $CuGaS_2$ жуда кам учрайди. Галлий, асосан, алюминий, рух, германий рудалари билан аралаш ҳолда учрайди. Худди германий каби галлий ҳам тошқўмир таркибида бўлади. Шунинг учун тошқўмирнинг газификациясида галлий германий билан бирга куя в кул таркибига ўтади. Галлий минерали барча мамлакатларда учрайди.

Галлий кумуш каби оқ металл, ромбик системада кристалланади ($a = 4,5196 \text{ \AA}$; $b = 7,6601 \text{ \AA}$, $c = 4,5257 \text{ \AA}$). Галлийнинг атом радиуси $1,39 \text{ \AA}$. Унинг иони — Ga^{3+} нинг радиуси $0,62 \text{ \AA}$. Каттик

галлийнинг зичлиги (20°C да) $5,904 \frac{г}{см^3}$, суюқланиш температураси $29,8^\circ$ суюқ галлийнинг зичлиги $6,095 \frac{г}{см^3}$. Қайнаш температураси 2227° С. Унинг ионланиш потенциали:

$$I_1 = 6 \text{ эВ} (\text{Ga} \rightarrow \text{Ga}^+); \quad I_2 = 20,51 \text{ эВ} (\text{Ga}^+ \rightarrow \text{Ga}^{2+});$$

$$I_3 = 30,66 \text{ эВ} \cdot (\text{Ga}^{2+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}),$$

Галлий давсий системада алюминийнинг тагидаги катакда тургани учун ўзининг химиявий хоссалари билан алюминийга жуда ўхшайди. Масалан, галлий ҳам алюминий сингари кислоталарда ва ишқорларда эрийди:



Галлий ўз бирикмаларида, асосан, уч валентли бўлади. Галлий вакуум техникада ва сигнал асбобларда қўлланилади. Галлийнинг суюқланиш температураси паст, қайнаш температураси юқорилигига асосан, галлийдан юқори температураларни ўлчайдиган термометрлар учун керакли суюқлик сифатида фойдаланилади. Кейинги йилларда галлий қотишмалари ярим-ўтказкичлар техникасида ишлатиладиган бўлди. Галлийдан махсус электрон найлар ва фото элементлар тайёрлашда фойдаланилмоқда. Галлий атом техникасида ҳам қўлланилади. Галлий қўшилган қотишмалар (қалай ва индий қотишмалари) паст (15° дан паст) температураларда суюқланади. Галлий гидрид Ga_2H_6 (дигаллан) 139° С да қайнайдиган суюқлик. Галлий оксид икки модификацияда бўлади: α - Ga_2O_3 ва γ - Ga_2O_3 . Биринчи модификациянинг структураси худди корунд (α - Al_2O_3) структураси кабилар. Галлий гидроксид $\text{Ga}(\text{OH})_3$ худди алюминий гидроксид каби амфотер хусусиятга эга.

Галлий сульфид Ga_2S_3 галлийнинг бошқа бирикмалари каби оқ туслидир.

Галлий сульфат $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ўз хоссалари билан алюминий сульфатни эслатади ва у ҳам аччиқтошлар ҳосил қилади, масалан, $\text{KGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Галлийнинг икки валентли хлориди GaCl_2 ни олиш учун GaCl_3 металл ҳолидаги галлий билан бирга қиздирилади. GaCl_2 рангсиз кристалл модда бўлиб, сув билан реакцияга киришганда водород ажратиб чиқаради. Рентген нурлари билан текшириш натижасида бу модданинг $\text{Ga}^+[\text{Ga}^{2+}\text{Cl}_4]^-$ таркибли комплексдан иборат эканлиги аниқланди. Ga_2O_3 ни металл ҳолидаги галлий билан қиздириш натижасида қўнғир тусли кукун — Ga_2O ҳосил бўлади.

195- §. Индий. Тартиб номери 49, атом оғирлиги 114,82; барқарор изотоплари $^{115}\text{I}_n$ (бу изотоп табиатдаги индийнинг 4,23% ини ташкил қилади) ва $^{116}\text{I}_n$ табиатдаги индийнинг 95,77% ини ташкил қилади). Электрон конфигурацияси $\text{KLM } 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$.

Индий 1863 йилда немис олимлари Ф. Рейх билан Т. Рихтер томонидан Фрейберг шахри яқинидан келтирилган рух алдама минералини спектроскоп билан анализ қилиши натижасида кашф

этилган (индий сўзи индиго сўзидан олинган, чунки спектрда кўк чизиқлар кузатилган)

Индий тарқоқ элемент. Унинг биронта ҳам минерали йўқ; у 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 пўстлогининг $1 \cdot 10^{-6}$ ини ташкил қилади.

Индийнинг олиниши. Индий олишда рух, кўрғошин, мис, қалай каби металллар ишлаб чиқариш корхоналарининг қолдиқларидан фойдаланилади. Индий турли мамлакатларда учрайди, Ўрта Осиёда кумушга бой кўрғошин, рух конларида индий юқори концентрацияда учрайди. Бундан ташқари, Ўрта Осиёнинг сурма — симсбли, темир рудали конларида ҳам индий бор.

Ишлаб чиқариш чиқиндилари, балчиқлари, филтрлашдан чиққан қаттиқ қолдиқлар индий олишда хом ашё сифатида ишлатилади. Уларда индий жуда оз миқдорда бўлиб, уни ажратиб олиш бирмунча қийин. Аввал концентрат (яъни нисбатан индийга бой хом-ашё) тайёрланади. Сўнгра, бу концентратдан хомаки индий олинади. Концентрат олишда индийни рух, кадмий ва бошқа элементлардан ажратиш учун эритмадаги водород ионлари концентрацияси (pH ни) ўзгартириб борилади. Масалан, эритмадаги $pH = 8$ бўлганида кадмий гидроксид чўкади; $pH = 6$ да эса $Zn(OH)_2$, $pH = 4$ да $In(OH)_3$ чўкмага тушади. Ҳосил қилинган $In(OH)_3$ ишқорда ювилиб, арсенит ва алюминатлардан тозаланadi. Сўнгра сульфат кислотада эритилади. Ҳосил бўлган индий сульфат рух таъсирида ёки электролиз йўли билан қайтарилади:



Электролит усулда 99,99% тозаликдаги индий олинади. Ярим-ўтказгичлар техникасида ишлатиладиган жуда тоза индий—зоналар билан суюқлантириш ва электрохимиявий усулларда олинади.

Индийнинг хоссалари. In — пластик ва юмшоқ, кумуш каби оқ ялтироқ металл; солиштирма оғирлиги $7,36 \text{ г/см}^3$; $156,17^\circ\text{C}$ да суюқланади ва 2044°C да қайнайди. Унинг ионланиш потенциаллари:

$$I_1 = 5,78 \text{ эв. } (In \rightarrow In^+); \quad I_2 = 18,87 \text{ эв } (In^+ \rightarrow In^{2+});$$

$$I_3 = 28,04 \text{ эв } \cdot (In^{2+} \rightarrow In^{3+})$$

Индий иони In^{3+} нинг радиуси $0,92\text{\AA}$; унинг атом радиуси $1,66\text{\AA}$.

Индий ҳавода олатдаги температурада барқарор модда. У галлий ҳамда бошқа металллар билан қотишмалар ҳосил қилади. Индийнинг нормал электрод потенциали $E^0_{In/In^{3+}} = -0,34 \text{ в}$. 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 химиявий хоссалари билан галлийга ўхшайди. Индий суюқланиш температурасидан юқори температурага қадар ҳавода қиздирилганида In_2O_3 га

айланади. Хлор ва бром билан одатдаги температурада, ёод билан қиздирилганда реакцияга киришиб InCl_3 , InBr_3 ва InI_3 ларни ҳосил қилади. Индий ҳаво иштирокида сувда коррозияга учрайди.

196-§. Индийнинг ишлатилиши. Индий турли осон суюқланадиган қотишмалар тайёрлашда (индий-галлий қотишмаси 16° да суюқланади), бошқа металллар сиртини қоплашда (бунда индий металлни коррозиядан сақлайди ва унга безак беради), вакуум асбобларда, ярим ўтказгичлар техникасида ва ҳоказоларда ишлатилади. Индий антимоид InSb жуда яхши ярим ўтказгич: унинг электр-ўтказувчанлиги инфра-қизил нурлар таъсирида ўзгаради. Шунинг учун индий антимоид инфра-қизил детекторларда яъни қоронғуда иссиқ жисмларни аниқловчи асбобларда), InAs — индий арсенид инфрақизил детекторларда ва магнит майдонининг кучланишини ўлчайдиган асбобларда, индий фосфид-квант генераторлар, қуёш батареялари, транзисторлар ва бошқа асбоблар учун, индийнинг селенли бирикмаси фотоэлементлар учун ишлатилади. Германияга озроқ индий қўшилса германийнинг ярим-ўтказувчанлик хоссаси тубдан яхшиланади.

197-§. Таллий, тартиб номери 81 атом оғирлиги 204, 37,

Барқарор изотоплари: ^{203}Tl (табиатдаги таллийнинг 29, 50% ва ^{205}Tl табиий таллийнинг 70,5% ини ташкил қилади). Электрон конфигурацияси $\text{KLMN } 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$.

1861 йилда Крукс теллур излаб Геридаги сульфат кислота ишлаб чиқариладиган заводнинг қўرғошин камераларидан чиқадиган балчиқни спектроскоп ёрдамида текширди; бу спектрда ўша вақтга қадар номъълум бўлган равшан яшил чизиқлар борлигини кузатди; спектрни синчиклаб текшириш натижасида бу яшил чизиқларнинг янги элементга мансублиги аниқланди, ва бу элементга таллий номи берилди (грекча «таллос» — яшил новда) сўзиндан олинган).

Таллий жуда тарқоқ элемент. Таллий минераллари қўрғошин, рух, сурьма, мис, темир рудалари билан биргаликда, баъзан кадмий тузлари ва слюдалар билан бирга учрайди. Таллийнинг ^{207}Tl , ^{208}Tl ва ^{210}Tl изотоплари табиий радиоактив элементларнинг емирилиш маҳсулотларида бўлади. Таллий Ер пўстлоғининг $1 \cdot 10^{-6}\%$ ини ташкил қилади. Таллий минераллари қуйидагилардан иборат: лорандит TlAsS_2 , крукезит $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Tl})_2\text{Se}$, врбаит $3(\text{As}, \text{Sb})_2\text{S}_3\text{Tl}_2\text{S}$, гутчинсонит $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Tl})_2\text{S} \cdot \text{PbS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$ ва 1956 — йилда Ўзбекистонда топилган янги минерал-авиценнит $3\text{Ta}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (бу минерал Ўзбекистонда топилганлиги учун машҳур ўзбек олими Абу Али ибн Сино номига қўйилган). Унинг таркибида 79,52% Tl_2O_3 бор. Кўпинча индий ва галлий учрайдиган жойларда таллий ҳам учрайди.

Олиниши. Таллий олиш учун рух, қўрғошин сульфидлар ёнганида ҳосил бўладиган чангдан хом ашё сифатида фойдаланилади. Бу чангни иссиқ сувда эритиб, сўнгра унга рух таъсир эттириб кадмий чўктирилади; бунда кадмий билан бирга таллий ҳам чўкади. Таллий олиш учун таллий хлорид таллий сульфатга айлантирилади ва ҳосил бўлган эритма электролиз қилинади.

Хоссалари. Металл ҳолидаги таллий физикавий хоссалари

жиҳатидан қўрғошинга ўхшайди; унинг солиштирма оғирлиги $11,85 \text{ g/cm}^3$, у оқ кул ранг тусли юмшоқ металл, суюқланиш температураси $305,5^\circ\text{C}$, қайнаш температураси 1466°C . Таллийнинг ионланиш потенциаллари қуйидагича: $I_1 = 6,11 \text{ эВ}$ ($\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^+$), $I_2 = 20,42 \text{ эВ}$ ($\text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl}^{2+}$), $I_3 = 29,8 \text{ эВ}$ ($\text{Tl}^{2+} \rightarrow \text{Tl}^{3+}$). Таллийнинг атом радиуси $1,71\text{Å}$; таллий иони Tl^+ нинг радиуси $1,49\text{Å}$; Tl^{3+} ники $1,05\text{Å}$; таллийнинг нормал электрод потенциали $E^\circ_{\text{Tl}/\text{Tl}^+} = -0,34 \text{ в}$. Таллий пластик модда. У ҳавода (галлий ва индийдан фарқ қилиб) барқарор эмас, тезда оксидланади, чунки бир валентли таллий бирикмалари ишқорий металлларнинг бирикмаларига ўхшайди; уч валентли таллий 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. Суюқлантирилган ишқорлар билан реакцияга киришмайди. Таллий галогенлар билан одатдаги температурада реакцияга киришади. У ўзининг химиявий хоссалари билан бир жиҳатидан кумушга ва иккинчи жиҳатидан қўрғошинга ўхшайди. Масалан, таллий хлорид худди кумуш хлорид каби сувда ёмон эрийди; таллийнинг йодид, сульфид хромат ва оксиди рангдор, Tl^+ иони худди Ag^+ иони каби NO_2^- ва AsO_4^{3-} ионлари билан рангли чўкмадар ҳосил қилади. TlF сувда яхши эрийди; TlCl , TlBr , TlI сувда ёмон эрийди. Таллий сувдаги эритмаларда аммиакли комплекслар ҳосил қилмайди, бу хоссаси билан таллий қўрғошинга ўхшайди.

Таллий қаттиқ ҳолатда α - ва β - шакл ўзгаришлар ҳосил қилади. α - Tl 232°C да β - таллийга ўтади.

198-§. Учинчи группанинг қўшмача группача элементлари. Учинчи группанинг қўшмача группача элементлари; скандий, иттрий, лантан, лантаноидлар, актиний ва актиноидлар кейинги йилларда батафсил ўрганилди; уларни бир-бирдан ажратишнинг янги усуллари топилди, ва бу элементларнинг қўлланиш соҳалари жуда кенгайиб кетди.

Скандий ($Z=21$), иттрий ($Z=39$), лантан ($Z=57$) ва актиний ($Z=89$) d -элементлар жумласига киради, лантаноид ва актинидлар f -элементлардир.

Скандий, иттрий фақат биргина изотопдан иборат: ^{45}Sc ва ^{89}Y ва улар табиатдаги скандий ва иттрийнинг 100% ини ташкил қилади. Лантанда иккита изотоп бор; бири ^{139}La (табиий лантаниннг $99,911\%$ ва иккинчиси ^{138}La (утабиатдаги лантаниннг атиги $0,089\%$ ини ташкил этади); лантаниннг иккинчи изотопи радиоактив, унинг ярим емирилиш даври 10^{11} йил. Актинийнинг биронта ҳам барқарор изотопи йўқ. Унинг 10 та радиоактив изотопи бор. Улардан энг барқарори ^{227}Ac бўлиб унинг ярим емирилиш даври 21,6 кундир. 13 та лантаноиднинг барқарор изотоплари бор; фақат—прометийда ($Z=61$) битта ҳам барқарор изотоп йўқ. Тоқ номерли лантаноидлар ($Z=63$ дан бошқалари) нинг ҳар бирида фақат биттадан барқарор изотоп, жуфт номерли лантаноидларнинг ҳар бирида эса 7—6 тадан барқарор изотоп бор.

Актиниодларнинг (яъни $Z=90$ дан $Z=103$ гача бўлган 14 та элементнинг) ҳеч қайсида биттадан ҳам барқарор изотоп йўқ; актиноидларнинг ҳаммаси радиоактив элементлардир. Радиоактив изотоплар сони ҳар қайси актиноидда ҳар хил. Масалан, торийнинг атиги битта изотопи бор; у ҳам бўлса ^{232}Th (унинг ярим емирилиш даври $1,39^{10}$ йил); уранда учта: ^{238}U , ^{235}U ва ^{234}U булардан энг барқарори ^{238}U бўлиб, унинг ярим — емирилиш даври $4,5 \cdot 10^9$ йил. Нептунийда 11 та

радиоактив изотоп бор; улардан энг барқарори ^{237}Np булиб, унинг ярим емирилиш даври $2,2 \cdot 10^6$ йил; плутонийда ҳам ҳам 11 та радиоактив изотоп булиб, улардан энг барқарори ^{239}Pu (унинг ярим-емирилиш даври $2,4 \cdot 10^4$ йил): актиноидлардан баъзиларнинг айрим изотоплари ядро энергияси ҳосил қилишда ишлатилади.

Скандий, иттрий, лантан ва актинийларнинг электрон конфигурациялари куйидагича:

Sc ($Z=21$)	$KL3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
Y ($Z=39$)	$KLM 4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$
La ($Z=57$)	$KLM 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$
Ac ($Z=89$)	$KLMN 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$

Бу элементларнинг химиявий боғланишда иштирок этадиган валент электронлари ширтқи қават (d^{1s^2}) электронларидир; уларнинг максимал валентлиги $+3$ га тенг. Скандийдан актинийга ўтганда электрон қаватларининг сони ортгани билан элементларнинг атом радиуслари бир оз катталашади; ионланиш потенциалларининг қиймати кичиклашади; масалан, скандий, иттрий ва лантанин J_1J_2 ва J_3 лари куйидаги қийматларга эга:

Скандий учун $J_1-6,54$; $J_2-12,8$; $J_3-24,8$ эв.
Иттрий учун $J_1-6,38$; $J_2-12,2$; $J_3-20,5$ эв.
Лантан учун $J_1-5,61$; $J_2-11,4$; $J_3-19,2$ эв.

Лантаноидларнинг атомларида $4f$ -поғоначалар электронлар билан тўлиб боради. Бу элементлар атомларининг ташқи—олтинчи қаватида 2 тадан s -электрон бўлади. Гадолиний ва лютеций атомларининг бешинчи қаватида 2 та s -6 та p -ва биттадан d -электрон бор. Улар бу жиҳатдан лантани эслатади. Бошқа лантаноидларнинг атомлари эса бешинчи d -поғоначаларидаги бир d -электрон $5d$ -орбитаалардан $4f$ -орбитааларга кўчиб ўтади:

Ce ($Z=58$)	$KLM 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$
Nd ($Z=60$)	$KLM 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6 6s^2$
Pm ($Z=61$)	$KLM 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^5 5s^2 5p^6 6s^2$

Церийдан гадолинийга ўтганда $4f$ -поғоначадаги электронлар сони 2 дан 7 га қадар ортади; гадолиний лантаноидлар туркумининг еттинчи элементи. Унинг атом тузилиши лютецийникига ўхшайди: гадолиний лантаноидлар туркумини икки бўлакка ажратади, дея оламиз. Лютеций билан лантаноидлар туркуми тугайди, унинг $4f$ -поғоначасидаги электронлар сони 14 та

Zu ($Z=71$)	$KLMN 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$
---------------	----------------------------

Лютецийдан олдин турувчи элемент иттербийда ҳам $4f$ -электронлар сони 14 тадир.

Гадолиний ва лютецийнинг валент электронлари учта (d^{1s^2} электронлар). Бишбарин, гадолиний ва лютецийнинг валентлиги $+3$ га тенг. Бошқа лантаноидлар $+3$ ва $+4$ (баъзан $+2$) га тенг валентлик намоян қилади. Масалан, церийнинг ўзи ва церийдан кейин турган элемент празеодим ва гадолинийдан кейинги элемент тербий $+3$ ва $+4$ валентли бўла олади, чунки бу элементларнинг атомлари $4f$ поғоначадан яна бир f -электрон бериши мумкин. Самарий ($Z=62$), европий ($Z=63$), туллий ($Z=69$), иттербий ($Z=70$) ўз бирикмаларида $+3$ ва $+2$ валентли бўлади. Лексин иодим ($Z=60$), прометий ($Z=61$), гадолиний ($Z=64$), термий ($Z=67$) ва лютеций ($Z=71$) фақат уч валентли бўлади.

Лантаноидларда уч валентли ҳолатдан ташқари $+4$ валентли ҳолат ҳам намоян бўлишини $4f$ -поғоначадан бир электроннинг берилиши билан изоҳласак, $+2$ валентли ҳолатнинг намоян бўлишини еттита ва 14 та (f^7 , f^{14}) электронли $4f$ поғоначанинг ниҳоятда барқарор эканлиги билан тушунириш керак.

Европийда Eu^{2+} нинг, тербийда Tb^{4+} нинг мавжудлиги f^7 -ҳолатининг барқарорлиги натижасидан келиб чиқади; Vb^{2+} нинг мавжудлиги эса f^{14} ҳолатининг барқарор эканлигига боғлиқ. Лантанда f -электронлар йўқ, у фақат $+3$ валентли бўлади. Бу мулоҳазаларга асосланиб f^0 , f^7 ва f^{14} ҳолатлар алоҳида барқарорликка эга деган хулоса чиқарамиз.

Лантаноидларнинг атом радиуслари бу металлларнинг кристаллик структуралари асосида аниқланган бўлиб, уларнинг қийматлари церийдан лютетийга ўтган сари камайиб боради (лантаноид киришим ёки контракция):

Ce — 1,825 Å; Pr — 1,828 Å, Nd — 1,821 Å; Pm — 1,810 Å; Sm — 1,802 Å,
Eu — 2,042 Å; Gd — 1,802 Å; Tb — 1,782 Å; Dy — 1,773 Å; Ho — 1,757 Å
Tu — 1,746 Å; Gb — 1,940 Å; Lu — 1,734 Å

Бу қийматлар ичида европий ва иттербийнинг радиуслари каттароқлигини кўрамыз. Бунинг сабаби шундаки, европий ҳажмий марказлашган куб шаклда, иттербий кубик шаклда кристалланади; қолган лантаноидлар эса, асосан гексагонал кристалл катакка эга.

Лантаноидларнинг ионланиш потенциаллари ($I_1 + I_2 + I_3$) йиғиндиси, (яъни $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{3+}$ процессини амалга ошириш учун зарур бўлган энергия қийматлари) церийдан лютетийга ўтган сари ортиб боради (церий учун 37,9 эв. бўлса, лютетий учун 41,2 эв. дир). Лантаноидлар ионлари Э^{3+} нинг радиуслари, худди атом радиуслар каби, церийдан лютетийга ўтганда кичиклашади:

Ce^{3+} — 1,18 Å; Pr^{3+} — 1,16 Å; Nd^{3+} — 1,15 Å; Pm^{3+} —
 Sm^{3+} — 1,13 Å; Eu^{3+} — 1,13 Å; Gd^{3+} — 1,11 Å; Tb^{3+} — 1,09 Å;
 Dy^{3+} — 1,07 Å; Ho^{3+} — 1,05 Å; Er^{3+} — 1,04 Å; Tm^{3+} — 1,04 Å;
 Y^{3+} — 1,00 Å; Lu^{3+} — 0,99 Å;

Бу ерда ҳам лантаноид киришим яққол намоён бўлади. Лантаноидларда атом ва ион радиусларининг церийдан лютетийга ўтганда кичиклашиш сабаби электрон қаватлар сони ўзгармаса ҳам, қаватлардаги электронлар сонининг ҳамда ядро зарядининг ортиб боришидир.

Актиноидларнинг атомларида торийдан лауренцийга ўтган сари 5f-поғоначалар электронлар билан тўлиб боради; лекин баъзи электронларнинг 6d-поғоначада 5f-поғоначага ўтиш ва аксинча 5f-поғоначадан 6d-поғоначага кўчиши мумкин, чўнки 5f-электронларнинг ядрога боғланиш энергияси тартиб номер ортиши билан аста-секин катталашади, 6d-электронларники эса камаяди, Шунинг учун актиноидларнинг электрон конфигурациялари қуйидагича ёзилади:

Th (Z=90)	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ 6d ² 7s ² ,
ёки	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ¹ 6s ² 6p ⁶ 6d ¹⁷ s ³
Fa (Z=91)	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ² 6s ² 6p ⁶ 6d ¹ 7s ²
U (Z=92)	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ³ 6s ² 6p ⁶ 6d ¹ 7s ²
Np (Z=93)	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ⁴ 6s ² 6p ⁶ 6d ¹ 7s ²
Pu (Z=94)	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ⁶ 6s ² 6p ⁶ 7s ²
Am (Z=95)	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ⁷ 6s ² 6p ⁶ 7s ²
Cm (Z=96)	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ⁷ 6s ² 6p ⁶ 6d ¹ 7s ²
Bk (Z=97)	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ⁸ 6s ² 5p ⁶ 6d ¹ 7s ²
Cf (Z=98)	<i>ALMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ⁹ 6s ² 6p ⁶ 6d ¹ 7s ²
Es (Z=99)	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ¹¹ 6s ² 6p ⁶ 7s ²
Fm (Z=100)	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ¹² 6s ² 6p ⁶ 7s ²
Md (Z=101)	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ¹³ 6s ² 6p ⁶ 7s ²
No (Z=102)	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ¹⁴ 6s ² 6p ⁶ 7s ²
Lr (Z=103)	<i>KLMN</i> 5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ¹⁴ 6s ² 6p ⁶ 6d ¹ 7s ²

Актиноидларнинг атом радиуслари лантаноидларнинг атом радиусларига қараганда каттароқ бўлади. Шунинг учун уларнинг ташқи электронлари ядро билан кучсиз боғланади. Шунга қўра баъзи актиноидлар (Th, Pa, U, Np, Pu, Am) нинг валентлиги 6 га тенг бўлади.

+ 3 валентли актиноид ионларининг радиуслари тартиб номери ортиши билан кичиклашиб боради (бу ерда ҳам худди лантаноид киришим каби актиноидларнинг радиуслари тартиб номери ортиши билан кичиклашади):

ид киришим руй беради). Actиноидлар туркуми баъзи физикавий ва химиявий хоссалар билан лантаноидлар туркумига ўхшайди. Улар орасида айрималар ҳам бов; масалан, лантаноидлар туркумига кирган элементлар бир-бирига жуда ўхшайди; актиноидлардан фақат уч элемент (уран, торий ва протактиний) табиатда учрайди; қолганлари учрамайди; лантаноидларнинг эса ҳаммаси табиатда учрайди, актиноидлар лантаноидларга қараганда кучлироқ металл хоссалар намоен қилади. Кўп актиноидларнинг валентликлари + 2 дан + 6 га ва + 2 дан + 4 га қадар бўлади.

Актинидлар ҳақидаги химиявий ва спектрографик маълумотларнинг кўрсатишича, VII давр элементларида $7s$, $6d$ ва $5f$ -ҳолатлар энергетикавий жиҳатдан бир-бирига жуда яқин; яна шу ҳодиса маълум бўлдики, $5f$ -электронларнинг ядрога боғланиш энергияси тартиб номери ортиши билан аста-секин ортади, лекин $6d$ -электронларнинг ядрога боғланиш энергияси аксинча тартиб номери ортиши билан аста-секин камайиб боради ва 91-элементдан бошлаб ўзгармай қолади.

Шунинг учун актиноидларни еттита-еттита элементдан иборат икки оилачага бўлиш мумкин: бири Th — Sn оиласи ва иккинчиси Vc — Lr оиласидир. Биринчи еттита элементда $6d$ -ва $5f$ -ҳолатлар энергетикавий жиҳатдан бир-бирига жуда яқин бўлганлиги учун бу элементлар ҳам f -, ҳам d -элементларнинг хоссаларини намоен қилади ва улар ўзгарувчан валентликларга эга

Vc-Lr оиласида $5f$ -электронларнинг $6d$ -ҳолатга ўтиши қийинлашади; улар фақат f -элементлар хоссаларини намоен қилиб, химиявий хоссалари билан лантаноидларга ўхшайди.

Лантаноидлардан самарий, европий ва иттербий уч валентли ҳолатлардан ташқари икки валентли ҳолатларни ҳам намоен қилади.

Лантаноидлар атом техникасида катта аҳамиятга эга. Баъзи лантаноидлар (самарий, гадолиний, европий) нинг иссиқлик нейтронларни қамраб олиш кесма юзлари катта бўлади. Шунинг учун ядро реакторларнинг сополдан ясаладиган ҳимоя қопламалари таркибига гадолиний, самарий ва европий қўшилади.

XIX боб

ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ ИККИНЧИ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

199 -§. Умумий характеристика. Даврий системанинг иккинчи группаси икки группачадан иборат. Иккинчи группа элементларининг ҳаммаси мусбат икки валентли бўлади, яъни бу элементларнинг энг юқори оксидланиш даражаси + 2 га тенг бўлади. Асосий группача типик элементлар (бериллий Be ва магний Mg) ва калций группача (кальций Ca, стронций Sr, барий Ba ва радий Ra) элементларидан иборат. Қўшимча группачани рух, кадмий ва симоб ташкил қилади. Асосий группача элементлари атомларининг сиртқи қаватида иккитадан s -электрон бўлади. Уларнинг қайтарувчилик хоссалари ишқорий металланикага қараганда кучсизроқ бўлади: Ca, Sr, Ba, Ra элементларининг қайтарувчилик хоссалари атом радиуси катталашган сайин кучайиб боради.

Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ва Ra^{2+} ионларининг тузилиши Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ ионларининг тузилишига ўхшайди; бироқ уларнинг (яъни Be^{2+} , Mg^{2+} ва ҳоказоларнинг) радиуси кичикроқ. Шунинг учун ҳам иккинчи группача асосий группача элементларининг гидроксидлари ишқорий металлларнинг гидроксидла-

рига қараганда кучсизроқ асос хоссаларига эга. Be^{2+} — Mg^{2+} — Ca^{2+} — Sr^{2+} — Ba^{2+} — Ra^{2+} қаторида чапдан ўнга ўтиш билан ионларнинг радиуслари ортган сари гидроксидларининг асос хоссалари кучайиб боради. 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 ҳам юритилади.

Иккинчи группанинг қўшимча группача элементлари Zn , Cd ва Hg асосий группача элементларига қараганда бирмунча кучсиз қайтарувчилардир, чунки уларнинг атом радиуслари анча кичик. Zn^{2+} ва Hg^{2+} ионларининг радиуслари ҳам асосий группача элементлари ионларининг радиусларига қараганда анча кичик; шунинг учун: $\text{Zn}(\text{OH})_2$ амфотер хоссага, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ кучсиз асос хоссасига эга, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ бекарор модда бўлиб, тезда парчаланиб HgO ва H_2O ҳосил қилади.

Рух группачаси элементлари катта даврларнинг энг охириги d -элементи бўлгани учун уларнинг баъзи хоссалари галлий группачаси элементларининг хоссаларига ўхшайди.

200- §. Бериллий ($Z=4$). Ве даврий системада 4-катакда жойлашган, атом, оғирлиги — 9,0122; барқарор изотопининг массасони—9; атомининг электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2$

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 йиғирманчи йилларидан бошлаб (яъни кашф қилингандан қариб 100 йил кейин) бериллий sanoat миқёсида олина бошлади. И. В. Авдеев бериллий оксид (ўша вақтда айтилишича «глицин») ни текшириб унинг таркибида бир атом бериллийга бир атом кислород тўғри келишини топди. У бериллийнинг атом оғирлиги 9,26 га тенглигини аниқлади.

Д. И. Менделеев бериллийни даврий системанинг II группасига киритди ва унинг атом оғирлигини 9,4 га тенг деб қабул қилди. Ваҳоланки, бериллийни аввал текширган олимлар уни уч валентли элемент ҳисоблаб атом оғирлигини 13,5 деб қабул қилган эдилар.

Бериллий тузлари ширин мазали бўлади, шунга кўра у дастлабки вақтда «глиций» (яъни французча «ширин») деб аталган.

Бериллийнинг табиатда учраши. Бериллий табиатда баъзи бир нодир силикатлар ва алюмосиликатлар ҳолида учрайди. Унинг sanoat аҳамиятига эга бўлган минерали берилл— $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ бўлиб, унинг таркибида 14% ВеО (ёки 5% Ве) бор. Берилл гексагонал панжарали ажойиб кристаллар ҳосил қилади. Берилл таркибидаги кўшимчаларга қараб, оқ, сариқ, пушти, зангори, яшил тусли бўлади; лекин соф яшил зумрад, хира смарагд 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; у ёғду тушишига қараб товланади.

Бериллийнинг учинчи минерали фенакит $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ таркибида 45,5% ВеО бор. Лекин бу минерал жуда кам учрайди. Бериллийнинг оғирлик кларки $5 \cdot 10^{-4}\%$ ни ташкил этади.

Бериллийнинг олиниши. Бериллийни ажратиш учун берилл рудани фторидлар билан суюқлантириб, ҳосил бўлган қотишмага сув қўшиб Na_2BeF_4 эритмаси олинади. Сўнгра сульфат кислота қўшиб, эритмадан BeSO_4 ни кристаллантирилади. Уни чўғлантириб бериллий оксид олинади.

BeO дан эса $\text{BeCl}_2, \text{BeF}_2$ ва бошқалар ҳосил қилинади.

Металл бериллий олиш учун сувсиз суюлтирилган бериллий хлорид электролиз қилинади.

Бу усулнинг камчилиги шундаки, сувсиз бериллий хлорид олиш учун анча иссиқлик сарф бўлади. АҚШ да бериллий олиш учун BeF_2 850°C да магний билан қайтарилди.

Металл бериллийдан жуда соф бериллий олиш учун металл бериллийни вакуумда буглатиш ёки инерт газ атмосферасида зоналар бўйлаб суюқлантириш (вертикаль индукцион печда) дан фойдаланилади.

Бериллийнинг хоссалари. Бериллий ўз хоссалари билан иккинчи группа элементларидан фарқ қилади. Масалан, BeCl_2 кучлироқ гидролизланади; бунинг сабаби шундаки, бериллийнинг ион радиуси магнийнинг ион радиусидан қарийб икки марта кичик, унинг заряди эса $+2$ га тенг.

Маълумки, ҳар қандай катионнинг бирор анион билан ўзаро таъсир энергияси катион заряди катталигига тўғри пропорционал бўлиб, анион билан катион орасидаги масофага тескари пропорционалдир; шунга кўра Be^{2+} иони анионга кучли таъсир кўрсатади, $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ионлар бундай таъсир этолмайди. Шунинг натижасида Be^{2+} билан анионлар орасида ҳосил бўлган боғланиш ионли боғланиш билан ковалент боғланиш ўртасидаги оралиқ ҳолатни эгаллайди.

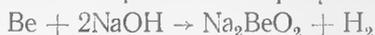
Ве кул ранг тусли енгил металл. Металл бериллийнинг солиштирма оғирлиги $1,847 \text{ г/см}^3$, суюқланиш температураси 1284°C , қайнаш температураси 2970°C . Унинг электр ўтказувчанлиги мисниқига қараганда тахминан 12 марта кам.

Бериллий гексагональ системада кристалланади. У деярли қаттиқ ва мўрт модда. Бериллийнинг сирти ҳавода, худди алюминий каби, оксид парда билан қопланади; бу парда Ве нинг химиявий активлигини анча пасайтиради.

Бериллий қиздирилганда кислородда ва ҳавода ёнади; Ве галогенлар билан одатдаги температурада ёки бир оз иситилганида бириккади. Бу реакцияларнинг ҳаммаси натижасида иссиқлик ажралади 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 нормал электрод потенциали $E_0 = -1,70 \text{ в}$ га тенг, лекин шунга қарамай, бериллий сувдан на одатдаги температурада ва на қиздирилганида водородни сиқиб чиқаради, чунки унинг сирти оксид парда билан қопланган.

Суюлтирилган H_2SO_4 ва HCl да бериллий эрийди, HNO_3 таъсирида эса фақат иситилганда эрийди. Бериллий совуқ нитрат кислотага ботирилса, унинг активлиги камаяди (пассив бўлиб қолади).

Ве ишқорлар билан бериллатлар ҳосил қилади:



ёки

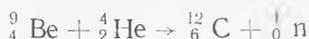


Бериллий ўзининг амфотерлиги билан иккинчи группа металл-ридан ажралади. Унинг бу хоссаси худди алюминийникига ўхшайди.

Ве кўп металллар билан қотишмалар ҳосил қилади. Баъзи металллар билан Ве 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 температураларда суюқланади; улар ҳатто 1200—1600° температурাগача қиздирилганда ҳам оксидланмайди.

Бериллийнинг баъзи қотишмалари самолётсозликда ишлатилади.

Ве атом реакторларда нейтронларнинг ҳаракатини сусайтирувчи сифатида, бундан ташқари лабораторияларда нейтронлар олиш учун радий-бериллий ёки радон бериллий манбалар сифатида ишлатилади; уларда



теннамасига мувофиқ нейтронлар ҳосил бўлади.

Бериллий чағлари 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 ҳам алюминий гидрид каби кучли қайтарувчидир.

Бериллий карбидлари BeC_2 ва Be_2C электр печда бериллий оксиднинг 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 (700—1400° да) бериллийнинг азот билан бирикиши натижасида ҳосил бўлади. Бериллий нитрид кислоталар таъсирида парчаланиб аммиак ажратиб чиқаради.

Бериллий оксид BeO . BeO олиш учун бериллий оксидлантирилади, ёки бериллий сульфат BeSO_4 парчалантирилади:



Бериллий оксиднинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлиги 146 ккал/моль га тенг; 2530° да суюқланади; у олов бардош модда бўлгани учун Zr, Sr, U каби металлларни суюқлантиришда ишлатиладиган тигель ва найларни тайёрлашда ўтга чидамли материал сифатида фойдаланилади; электрон найлар тайёрлашда изоляцион материал сифатида ишлатилади. Ядро техникада нейтронларни рад этувчи ва суетлатувчи восита сифатида қўлланилади.

BeO амфотер оксид, шунинг учун у асосли оксидлар билан ҳам, кислотали оксидлар билан ҳам суюқлантирилганда реакцияга киришади

Бериллий гидроксид. Бериллий тузлари эритмасига аммиак таъсир эттирилса бериллий гидроксид чўкмага тушади.

Янги ҳосил қилинган чўкма Be(OH)₂ амфотер модда бўлиб ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам осонлик билан эрийди.

Бериллий тузлари. Бериллий тузлари бошқа ишқорий-ер металлларнинг тузлари каби сувда эрувчан бўлади. Бериллий фторид BeF₂ бир неча модификацияга эга, у шишасимон ҳолатга осонгина ўтади. Бериллий фторид сувда яхши эрийди, 800°C дан юқори температурада буглана бошлайди.

Бериллий фториднинг сувдаги эритмалари KF ва NaFлар билан K₂BeF₄, KBeF₃ таркибли комплекслар ҳосил қилади: бу комплекслар сувда яхши эриши билан алюминийнинг шунга ўхшаш комплексларидан фарқ қилади. Бериллийни алюминийдан ажратишда уларнинг бу хусусиятидан фойдаланилади.

Бериллий хлорид — сувда яхши эрийдиган рангсиз гигроскопик модда; 487°C да қайнайди, 405°C да суюқланади. У учувчан модда. Сувсиз бериллий хлорид олиш учун бериллий оксид 700° да кўмир иштирокида хлор гази билан реакцияга киритилади:



Бериллий хлорид сувдаги эритмадан BeCl₂·4H₂O ҳолида кристалланади.

Бериллий хлорид бир неча модификацияда учрайди. Унинг модификацияларидан бири тола каби тузилишга эга.

Бериллий галогенидларининг паст температурада суюқланиши ва учувчанлиги уларни ковалент боғли моддаларга яқинлаштиради. Бунинг сабаби Be²⁺ иони радиусининг ниҳоятда кичиклигидир. Бу ионнинг радиуси барий ионининг радиусидан қарийб тўрт марта кичик:

$$R_{\text{Be}^{2+}} = 0,34\text{Å}; R_{\text{Ba}^{2+}} = 1,44\text{Å}$$

Шунга кўра бериллий иони кучли қутбловчи. Бериллийнинг нитрат, сульфат ва бошқа тузлари ҳам мавжуд.

Бериллий тузлари одатдаги температурада гидролизланади; бу тузлар заҳарли, лекин ширин таъмли бўлади.

201- §. Магний. Тартиб номери 12, атом оғирлиги 24,312.

Магнийнинг табиатда учраши. Ер юзиде Mg нинг оғирлик кларки 1,93% (атом кларки 1,4%). Табиатда магнийнинг учта

изотопи бор: ^{24}Mg (78,6%), ^{25}Mg (10,11%) ва ^{26}Mg (11,29%); яна учта сунъий изотопи ҳам маълум. Табиатда магний силикатли минераллар (олевин Mg_2SiO_4), карбонатли минераллар (доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ магнезит MgCO_3 ҳолда) ва хлоридлар (карналит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 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.

Металл магний амальгамасини Деви 1818 йилда суюқлантирилган магний сульфатни электролиз қилиш натижасида олиб, унга magnesium номини берган. Сўнгра 1828 йилда Бюсси суюқланган магний хлоридга калий буғлари таъсир эттириб металл магний олган.

Олинниши. 1. Суюқлантирилган сувсиз магний хлоридни электролиз қилиш. Карналитдан магний олиш учун карналит суюқлантирилиб 700 — 750° да электролиз ўтказилади

2. Металлотермик усулда магний олиш учун чўғ ҳолига келтирилган доломит ферросилиций ёки алумосилиций билан қайтарилади:



Бу процесс электр печда 1200 — 1300°C да вакуумда ўтказилади.

3. Магний оксидни юқори температурада кўмир билан қайтариши:



Жуда тоза магний олиш учун техникада ишлатиладиган магний вакуумда бир печа марта сублиматланади.

Хоссалари. Магний s-элементлар жумласига киради; унинг хоссалари бериллийнинг хоссаларидан анча фарқ қилади, чунки магний атомида бўш валент орбиталар мавжуд:



Магнийда металллик хоссалар Ве ва Al лардагига қараганда анча кескин намоён бўлади.

Магний ўз бирикмаларида ҳамма вақт икки валентли бўлади.

Магний кумушдек оқ ва енгил металл, унинг солиштирма оғирлиги 1,74, суюқланиш температураси 651°, қайнаш температураси 1120°. Магний ҳавода оксидланганида хиралашади. Унинг нормал потенциалли — 2,34 в га тенг.

Магний совуқ сув билан реакцияга жуда суст киришади. Қайноқ сув билан реакцияга киришиб $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ҳосил қилади. Магний кислоталарда эрийди; лекин ёмон эрувчан маҳсулотлар (MgF_2 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) 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 магний асосан енгил қотишмалар ишлаб чиқаришда қўлланилади. Унинг магналий помли

қотишмаси (70 — 90% Al ва 30 — 10% Mg) нинг солиштирма оғир-лиги 2 — 2,5 га тенг. Бундан ташқари магний металлургияда қим-матбаҳо (уран, титан, ванадий, цирконий ва бошқа) металллар олишда қайтарувчи сифатида ишлатилади. Магний ёнганида ультратрабинафша нурларга бой шуъла ҳосил қилади. Шунга кўра у фотографияда ва фейрверклар тайёрлашда ишлатилади.

Магний бирикмалари. Магнийнинг водородли бирикмаси MgH_2 магний диметилнинг $175^\circ C$ да парчаланиши натижасида ҳосил бўлади:



Ундан ташқари 200 атмосферада $570^\circ C$ 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 қаттиқ модда. Бу моддада ионли боғланиш BeH_2 ва AlH_3 лардагига қараганда яққолроқ намоён бўлади.

Магнийнинг яна гидрид-борат $Mg(BH_4)_2$ ва гидрид-алюминат $Mg(AlH_4)_2$ номли бирикмалари ҳам маълум.

Магний оксид MgO $+ 2800^\circ C$ да суюқланидиган кристалл модда. Техникада магний карбонатни парчалаш йўли билан магний оксид олинади.

Магний оксиддан ўтга чидамли идишлар, тигеллар ва бошқа буюмлар тайёрланади.

Магний гидроксид $Mg(OH)_2$ сувда кам эрийди, ўртача кучга эга бўлган асослар жумласига киради. Уни эрувчанлик кўрсаткичи $\epsilon K = 1,2 \cdot 10^{-11}$.

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 магний олишда ва магнезиаль цемент тайёрлашда қўлланилади. $MgCl_2$ нинг 30% ли эритмасини (швал 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 қилиқ билан аралашмаси ксилолит деб аталади. Ксилолит қурилиш ва изоляция материалли сифатида ишлатилади.

Магний сульфат бир неча гидратлар ҳосил қилади; уларнинг иккитаси табиатда учрайди: биринчиси моногидрат $MgSO_4 \cdot H_2O$ кизерит минерали; иккинчиси гептагидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ тахиртуз минералидир. Кизерит тоштуз $NaCl$ таркибида учрайди; бу туз денгиз сувига ҳам тахир маза беради. 100 г сувда $15^\circ C$ да 33,8 г магний сульфат эрийди. $150 - 200^\circ C$ дагина сувсиз $MgSO_4$ ҳосил

булади. 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 ($25^\circ C$ да 100 г сувда 70 г эрийди). Сувсиз магний перхлорат $Mg(ClO_4)_2$ ангидрон номи билан газларни қуритишда ишлатилади.

Магнийнинг аммиакатлари — $MgCl_2 \cdot 6NH_3$ ва $Mg(ClO_4)_4 \cdot 6NH_3$ сув таъсиридан парчаланadi ва фақат кристалл ҳолидагина маълум.

Магний карбид MgC_2 (магний ацетилдид) олиш учун кальций карбидга магний хлорид таъсир эттириш керак, MgC_2 га сув таъсир эттирилганда ацетилен ажралиб чиқади.

Магний нитрид Mg_3N_2 — магнийни азот атмосферасида қиздириш натижасида олинади. Магний ҳавода ёнганида MgO билан бирга озроқ Mg_3N_2 ҳам ҳосил бўлади. Магний нитридга сув таъсир эттирилса, у аммиак ҳосил қилиб парчаланadi.

Магнийнинг сувда ёмон эрийдиган тузлари қаторига $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg_3(AsO_4)_2$, $MgCO_3$, MgF_2 ва бошқалар киради.

202- §. Кальций группача элементлари. Иккинчи группанинг s-элементларидан кальций, стронций, барий ва радий — ишқорий-ер металллар группачасига ёки кальций группачасига киради. «Ишқорий-ер металллар» терминининг келиб чиқиши шундаки, бу металлларнинг оксидлари (алхимиклар айтишича «ерлари») ишқорий реакцияга эга.

Ер қобиғида кальцийнинг — олтита, стронцийнинг — тўртта, барийнинг еттита стабилъ изотопи бор. Булардан энг кўп тарқалганлари ^{40}Ca (96,97%), ^{88}Sr (82,56%) ва ^{138}Ba (71,66%) дир. Табиий рудий саккизта радиоактив изотопдан иборат.

Кальцийнинг оғирлик кларки 3,53% (атом кларки 1,5%). Табиатда кальцийнинг кўп қисми отқинди тоғ жинсларининг силикатлари ва алюмосиликатлари (гранитлар, гнейслар) ҳолида учрайди. Чўқинди тоғ жинслар ичида оҳақтош ва бўр кўп тарқалган минералдир; иккала модданинг таркиби ҳам $CaCO_3$ дан (кальцитдан) иборат.

Исландия шпати ва мрамар ҳам кристалл кальцитдан иборат. Ангидрид $CaSO_4$ ва гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ кальцийнинг кўп учрайдиган минералларидир. Кальций фторид (флюорит), апатитлар ҳам катта аҳамиятга эга. Кальций бикарбонат $Ca(HCO_3)_2$ табиий сувнинг муваққат қаттиқлигини ташкил этади.

Стронцианит $SrCO_3$, витерит $BaCO_3$, целестин $SrSO_4$, барит (оғир шпат) $BaSO_4$ — стронций билан барийнинг муҳим минералларидир, Радий эса уран рудаларда учрайди.

Олиниши. Металл кальций, стронций ва барий биринчи марта 1808 йилда Дэви томонида электролиз йўли билан олинган.

Кальций $CaCl_2$ билан CaF_2 аралашмасини суюқлантириб электролиз қилиш орқали ҳосил қилинади; бундан ташқари вакуумда алюминотермия усули билан ҳам олинади:



Шу усулларнинг ўзи стронций ва барий олишда ҳам қўлланилади.

Физикавий хоссалари. Кальций, стронций ва барий эркин ҳолда кумушсимон оқ металл. Ҳавода уларнинг сирти сариқ парда билан қопланади. Кальций деярли қаттиқ; стронций ва барий қаттиқлик жихатидан кўргошнингга ўхшайди. 29-жадвалда II группа элементларининг баъзи константалари келтирилган.

29 - ж а д в а л

Иккинчи группа элементларининг баъзи физикавий хоссалари

Z	Элемент	Изотопларининг масса сон	солш-тирма оғир.	суяқл. температура-си	Қайнаш температура-си	Атом радиус
4	Be	9	1,847	1284	2970	1,05Å
12	Mg	24, 26, 25	1,740	651,0	1120	1,62Å
20	Ca	40, 42, 43, 44, 46, 48	1,54	850	1487,1	1,97Å
38	Sr	84, 87, 86, 88	2,60	750	1367	2,13Å
56	Ba	130, 132, 134, 135, 136 137, 138	3,65	710	1637	2,17Å
88	Ra	радиоактив изотоплари бор	6,00	700— 900	1530	2,35Å

Химиявий хоссалари. 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 Ca — Sr — Ba — Ra қаторида ортиб боради.

Бу металллар бошқа металллар билан турли қотишмалар ҳосил қилади. Бу қотишмаларининг кўпи интерметаллик бирикмалар жумласига киради (масалан, CuMg_2).

Кальций, стронций, барий ва радий металлларнинг кучланишлари қаторида водороддан анча олдинда (чапда) туради. Улар ҳатто сувда ҳам сув билан реакцияга киришади. Бу реакцияларнинг интенсивлиги Ca — Sr — Ba — Ra қаторида чапдан унга утган сари ортиб боради. Ҳосил бўлган гидроксидларнинг сувда эрувчанлиги ҳам ортиб боради; бу эрувчанлик (20° да) қуйидагича:

$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
$8 \cdot 10^{-9} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$7 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$2 \cdot 10^{-1} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$

Ишқорий-ер металллар эркин ҳолда актив моддалар бўлганлиги учун улар керосин остида ёки кавшарлаб беркитилган идишларда сақланади.

Блирикмалари. Кальций стронций, барий ва радийларнинг 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 қилади. Масалан, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$, $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$, $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_6] \text{J}_2$. Бу аммиакатларнинг барқарорлиги кальцийдан барийга ўтган сари заифлашади. Улар сув таъсирида парчаланadi.

Бу элементларнинг водородли, кислородли бирикмалари, гидроксидлари ва тузлари катта аҳамиятга эга.

Кальций гидрид CaH_2 , стронций гидрид SrH_2 ва барий гидрид BaH_2 металлларнинг юқори температурада водород билан бевосита бириқишидан ҳосил бўлади.

Бу элементларнинг оксидлари (ЭО) лабораторияда карбонатларни ёки нитратларни қиздириб парчалаш, техникада эса табиий карбонатларни термик парчалаш орқали олинади.

ЭО лар сув билан шиддатли реакцияга киришади, Масалан:



Гидратация иссиқлиги $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{BaO}$ қаторида чапдан ўнга ўтган сари ортади. CaO — оҳак, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — сўндирилган оҳак ёми билан юритилади. Барий гидроксид $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — барит суви деб аталади; у аналитик химияда CO_2 ни аниқлашга қўлланилади. Кальций гидроксид қурилишда ишлатилади; у қуриётган вақтида ҳудуддан CO_2 ни ютиб CaCO_3 га айланади. Кальций бирикмаларидан цемент, оҳак, гипс, лой ва бошқалар қурилишда қовушувчи материал сифатида ишлатилади.

Цементлар ўз таркиби жиҳатида, асосан, кальций силикат ва кальций алюминатлардан иборат. Цементлар таркибига кирувчи икки элемент Si ва Al гетерозанжирли полимерлар ҳосил қилишга

мусил элементлардир, Бу занжирлар асосини —Si—O—Si—ва—Al—

O—Al боғланишлар ташкил этади.

Портланд цемент тайёрлаш учун хом ашё сифатида 3 оғирлик қисм оҳактош билан 1 оғирлик қисм туپроқ (гил) аралаштирилади ва ҳосил бўлган аралашма $1400 - 1500^\circ$ да пиширилади. Бунда гил ва оҳактошдан углерод ва сув чиқиб кетади. Суюқ фазада бориётган 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. Суяқ фаза кристалланиб шишасимон модда клинкер ҳосил бўлади. Клинкер тегиримонда майдаланиб қопларга жойланиди, бу портланд цемент бўлиб истеъмол учун юборилади.

Портланд цемент таркибида:

$\text{CaO}—58—66\%$; $\text{SiO}_2—18—26\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3—4—12\%$; $\text{SO}^3—0,52,5\%$
 $\text{MgO}—1—5\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3—2—5\%$; Na, K—O—2\%

бор.

Цемент таркибидаги «асосий» оксидлар миқдорининг «кислотали» оксидлар миқдорига нисбатини —цементнинг гидравлик модули деб аталади:

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_2} = 1,7$$

Силикат цементнинг «қотиш» процессида асосан куйидаги гидратация реакциялар содир бўлади:



Гидравлик цементда алюминатор миқдори кўпроқ бўлади.

Цемент халқ хўжалиги учун жуда зарур қовуноқ материалдир.

203- §. Стронций. Тартиб номери 38, атом оғирлиги 87,62. Табиатда барқарор изотопларининг масса сонлари 84, 86, 87, 88.

Электрон конфигурацияси $KLM4s^24p^65s^2$

Стронцийнинг оғирлик қларки 0,02% ни ташкил этади. Унинг муҳим минераллари стронцианит SrCO_3 ва целестен SrNO_4 лардир.

Табиий стронций: $^{84}\text{Sr}(0,55\%)$; $^{86}\text{Sr}(9,87\%)$; $^{87}\text{Sr}(7,02\%)$ ва $^{88}\text{Sr}(82,56\%)$ изотоплардан иборат.

Стронций олиш учун KCl ва SrCl_2 аралашмаси суяқлаштирилиб, электролиз қилинади. Стронций металлнинг кучли нишлари қаторида калийга қараганда ўнроқда жойлашганлиги учун ($\text{KCl} + \text{SrCl}_2$) аралашмаси электролиз қилинганда катодда стронций ажралиб чиқади. Стронцийни алюминотермик усулда ҳам олиш мумкин.

Бунинг учун стронций оксид билан алюминий кукуни юқори температурада қиздирилади. Реакция натижасида ҳосил булган стронций сублиматланади; унинг буглари вакуум идишининг совуқ деворларида кристалланади.

Стронций кумуш каби оқ металл, $d = 2,6 \text{ г/см}^3$; $t_{\text{суяқ}} = 750^\circ\text{C}$; $t_{\text{қайна}} = 1367^\circ\text{C}$; нормал электрод потенциалли $\epsilon^0 = -2,89 \text{ в}$. Ионланиш потенциалли $I_1 = 5,69 \text{ эв}$; стронцийнинг атом радиуси $2,15\text{Å}$; ион радиуси $1,2\text{Å}$; стронций қобиргалари марказлашган куб шаклида кристалланади.

Стронций оксид SrO 2430°C да суюқланади; у экзотермик моддалар жумласига киради, $\Delta H = -141,1$ ккал/моль. SrCO_3 ва $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ларни қиздириш натижасида SrO ҳосил бўлади.

Стронций тузлари. Стронций фторид SrF_2 сувда CaF_2 га қараганда кўпроқ эрийди. Стронций хлорид олти молекула сув билан бирга кристалланади: $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; стронций оксид, стронций гидроксид ёки стронций карбонатни HCl да 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° да 100 г сувда $53,9$ г SrCl_2 эрийди). Стронций бромид, стронций йодид сувда ҳам, спиртда ҳам яхши эрийди, Стронций йодид аммиак билан $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$ 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° да 100 г сувда 70 г эрийди.); стронций нитрат ва барий нитрат спиртда эримайди, лекин кальций нитрат спиртда эрийди. Бундан фойдаланиб анализда кальцийни барий ва стронцийдан ажратилади.

Стронций карбонат целестинни сода билан суюқлантириб олинади;



Стронций гидроксид қанд ишлаб чиқаришда паткада қолиб келган қандни ажратиб олишда ишлатилади. Бунда паткага стронций гидроксид қўшилганда $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{SrO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ таркибли қийин эрувчан модда ҳосил бўлади. Бу моддага карбонат ангидрид юборилса стронций карбонат ҳосил бўлиб, қанд эритмада қолади.

Стронций тузлари алангани қирмизи-қизил тусга бўяйди; шунга кўра стронций тузлари фейерверклар ва бенгал алангалари ҳосил қилинадиган материаллар тайёрлашда ишлатилади.

204 - §. Барий. Тартиб номери 56, атом оғирлиги 137, 34; барқарор изотопларнинг масса сонлари 130, 132, 134, 135, 136, 137, 138. Барийнинг етита изотопи сунъий йўл билан ҳосил қилинган. Электрон конфигурацияси $KLM4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$.

Барийни XVIII асрда Шеели оғир шпатнинг таркибий қисми сифатида топган. Металл барий, дастлаб, суюқлантирилган барий хлоридни электролиз қилиш йўли билан олинган (Дэви). Барий табиатда асосон оғир шпат BaSO_4 ҳолида ва камроқ миқдорда витерит BaCO_3 минерали ҳолида учрайди. Барийнинг оғирлик кларки $0,04\%$ га тенг. Унинг табиий изотоплари ичида энг барқарори $^{138}_{56}\text{Ba}$ бўлиб, у барча барийнинг $71,66\%$ ини ташкил қилади.

Соф барий BaO дан алюминотермия ёки кремний-термия усулида олинади. Ундан ташқари барий хлориднинг сувдаги эритмасини симоб катод билан электролиз қилиш натижасида ҳам барий олинади. Катодда ҳосил бўладиган барий симобда эриб амальгама ҳолига ўтади. Сўнгра барий амальгамадан чиқариб олинади. Барий ҳам стронций каби актив элемент бўлганлиги учун керосинда сақланади.

Барий кумуш каби оқ, юмшоқ ялтироқ, металл, унинг солиштирма оғирлиги $3,65\text{г/см}^3$, $t_{\text{суюқ}} = 710^\circ\text{C}$, $t_{\text{қайн}} = 1637$ атом радиу-

си 2,17Å, Ba^{2+} ионининг радиуси 1,38Å. Ноиланиш потенциалли: $I_2 = 5,31 \text{ эв}$ ($Ba \rightarrow Ba^{+}$ процесси учун).

Барийнинг нормал электрод потенциалли $\epsilon = -2,9$ вольтга тенг. Металл барий қобиргалари марказлашган куб ҳолида кристалланади. Барий актив металлмаслар билан жуда осон, реакцияга киришади. У ҳавода тезда оксидланади. Водород, азот углерод, кремний каби активмас металлмаслар билан эса фақат қиздирилганда реакцияга киришади. Барий қиздирилганида жуда кўп металллар билан бириккиб; интерметалл бирикмалар ҳосил қилади.

Барий оксид кучли асос хоссага эга. У ош тузи каби кристалл тузилмида бўлади. Барий оксид экзотермик модда ($\Delta H = -133 \text{ ккал/моль}$). Унинг суюқланиш температураси 1923 °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;



Тоза барий оксид оқ кукун $d = 4,7 - 5,8 \text{ г/см}^3$. Барий оксид асосан барий гидроксид ва барий пероксид олишида ишлатилади. Барий оксид ҳавода қиздирилса, кислород билан бириккиб барий пероксид BaO_2 ҳосил қилади:



Барий пероксид билан магний кукунидан тайёрланган аралашма термитни ёндиришда тутантуруқ сифатида ишлатилади.

Барий оксид сув билан аралаштирилса, барий гидроксид $Ba(OH)_2$ ҳосил бўлади. Барий гидроксид ҳам худди стронций гидроксид каби қанд саноатида ишлатилади.

Барий гидроксид одатдаги шаронда $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ҳолида кристалланади. Барий гидроксиднинг тўйинган эритмаси барит суви деб аталади. У кучли ишқордир.

Барий сульфид литопон номли оқ бўёқ олишида ишлатилади:



Литопонни худди қўрғошнинг оқ бўёқ каби олиф мойга қориб ишлатилади. Литопон вақт ўтиши билан қорайиб кетмайди, чунки у ҳаводаги H_2S билан реакцияга киришмайди.

Барий тузлари ҳосил қилиш учун хом ашё сифатида барий сульфат ва барий карбонатдан фойдаланилади.

Масалан, барий хлорид олиш учун $BaSO_4$, $CaCl_2$ иштирокида кўмир билан қайтарилади: $BaSO_4 + 4C + CaCl_2 \rightarrow BaCl_2 + 4CO + CaS$

Барий хлорид $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ сувда яхши (0° да 100г сувда 59г) эрийди. Барий бромид ва барий йодид ҳам сувда яхши эрийди (0° да 100г сувда 98г $BaBr_2$ эрийди), (0° да 100г сувда 170г BaI_2 эрийди). Улар ҳам икки молекула сув билан бирга кристалланади.

Лекин барий фторид сувсиз кристалланади (BaF_2 ҳолида). У сувда кам (10° да 100 г сувда 0,17г BaF_2) эрийди.

Барий нитрат 12°C дан юқори температурада сувсиз $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ҳолида кристалланади. 0°C да 100г сувда $8,7\text{г}$; 100°C да 100г сув да 100г барий нитрат эрийди. Барий нитрат пиротехникада ишлатилади, чунки бу модда алангани яшил тусга бўйяди.

Барийнинг барча эрувчан тузлари заҳарлидир.

Барий сульфат сувда жуда кам (20° да 100 г сувда $0,2\text{ мг}$) эрийди. Шунинг учун барийнинг бор-йўқлиги SO_4^{-2} ионлари билан ва аксинча сульфатларнинг бор-йўқлиги Ba^{2+} ионлари билан синаб кўрилади.

BaSO_4 ҳавода ўзгармайди. Шунинг учун оқ бўёқ тайёрлашда ишлатилади. У органик лак ва бўёқларга қўшилади, қоғоз тайёрлашда қўлланилади (қоғоз сиртини силлиқлайди). Барий сульфат рентген нурларини ютади, шунинг учун ошқозон ва ичакларни рентген нурлари билан текширишда касалга BaSO_4 дан тайёрланган бўтқа ичирилади.

Барий карбонат BaCO_3 табиатда витерит ҳолида учрайди. Сувда кам (18° да 100 г сувда 2 мг), HCl ва HNO_3 ларда яхши эрийди. Эмаль тайёрлашда ишлатилади.

Қиздирилганда CO_2 чиқариб парчланади. Олтиниш реакцияси:



дан иборат.

Барий карбид BaC_2 худди кальций карбид каби олинади ва у билан изоморфдир.

205- § Радий. Тартиб номери 88, атом оғирлиги 226,05. Электрон конфигурацияси $KLMN 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^2$

Радий ўз хоссалари билан ишқорий-ер металлларга, айниқса, барийга жуда ўхшайди. Радий табиатда жуда кам учрайди: у оғирлик жиҳатидан Ер қобиғининг $10^{-10}\%$ ини ташкил қилади. Радий 1898 йилда М. Складовская ва П. Кюри томонидан кашф этилган иккинчи радиоактив элементдир (биринчиси—полоний эди). У табиий уран — радиоактив қаторининг аъзоларидан бири. Радийга бой минераллар: чирксимон уран рудаси U_3O_8 (Конгода ва Чехословакия республикасининг Иохиметаль деган жойида учрайди), карнотит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ўрта Осиёда, АҚШ да, Канадада, Африкада учрайди). Африка карнотитининг бир тоннасида 25 мг , Канада карнотитининг бир тоннасида эса 150 мг радий бўлади. Уран рудасининг бир тоннасида $0,2\text{ г}$ гача радий бўлади. Ҳозирча бутун дунёда олинган радийнинг миқдори бир неча килограммдан ошмайди.

Радийнинг 14 та изотопи бор. Улардан энг узоқ умрлиси ^{226}Ra бўлиб, унинг ярим емирилиш даври 1617 йил. Бир грамм радий суткада тахминан 1 м^3 радон ҳосил қилиб, соатиغا 137 кал иссиқлик чиқаради. Бир грамм радий батамом қўрғошинга айланганида ҳаммаси бўлиб $3,2 \cdot 10^8\text{ кал}$ иссиқлик чиқади. Шунинг учун радийнинг температураси атрофдаги муҳит температурасидан $1,5^{\circ}$ юқори бўлади.

Таркибида радий бўлган табиий рудалардаги радийни ажратиб олиш учун унга аввал барий тузлари қўшиб радий ва барий сульфатлар ҳолида бирга чўкдирилади; сўнгра бу сульфатлар бромид-

ларга айлантирилади. BaBr_2 га қараганда RbBr_2 нинг сувда ёмон эришндан фойдаланиб, иккала металл бромидлари майдалаб кристаллаш орқали бир-биридан ажратилади.

Ҳозирги вақтда радийни барийдан ажратиш учун ионитлардан фойдаланилади.

Металл радий 1910 йилда М. Кюри ва А. Дебьери томонидан радий туеларини симоб катод ёрдамида электролиз қилиш йўли билан олинган.

Соф радий ҳавода тез оксидланадиган кумушдек оқ юмшоқ металл, унинг солиштирма оғирлиги $62/\text{см}^3$; суюқланиш температураси 960°C , қайнаш температураси 1140°C ; сувни парчалаб $\text{Ra}(\text{OH})_2$ га айланади. Радий гидроксид кучли ишқорлар жумласига киради. Радий тузларидан радий фторид, радий карбонатни HF кислотата эриштириб олинади, у $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади.

Радий бромид $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ барий бромид билан изоморфдир. Радий сульфат RaSO_4 сувда барий сульфатга қараганда ёмонроқ эрийди.

Радий ва унинг бирикмаларидан ҳозирги вақтда турли мақсадларда (масалан, нур чиқарувчи бўёқлар тайёрлашда, металлларни 7-нурлар билан текширишда, медицинада) фойдаланилади.

206- §. Рух группача элементлари. Бу группачага рух, кадмий ва симоб киради. Рух IV катта даврнинг энг кейинги *d*-элементи, кадмий — V даврнинг охириги *d*-элементи ва симоб — VI даврнинг охириги *d*-элементидир. Рух кадмий ва симоб элементларининг электрон конфигурациялари қуйидагича:



Демак, бу элементлар атомининг сиртқи қаватидан олдинги қаватида 18 та электрони бор; унинг *d*-орбиталлари худди Si , Ag ва Au даги каби 10 электрон билан батамом тўлган бўлиб, сиртқи қаватида иккитадан *s*-электрон бор. Уларнинг максимал валентлиги иккига тенг. Симоб Hg_2^{2+} таркибли радикаллар ҳам ҳосил қила олади (масалан, Hg_2Cl_2 да).

Рух, кадмий ва симоб атомларининг сиртқи қаватидан олдинги қавати ўзидан электронлар бермайди. Бу жиҳатдан бу қават мис, кумуш, олтиннинг ана шундай қаватига қараганда мустақкамдир.

Бу элементлар II — группанинг асосий группача элементлари каби актив эмас. Бундай айирма бўлишининг сабаби асосий группача билан қўшимча группача элементларининг ионланиш потенциали ва ион радиуслари бир-биридан кескин фарқ қилишидир. Масалан, рух учун:

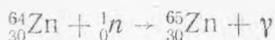
$$I_1 = 9,4 \text{ эв. (Zn} \rightarrow \text{Zn}^+); \quad I_2 = 17,96 \text{ эв. (Zn}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+})$$

$$\text{Zn}^{2+} \text{ нинг ион радиуси} = 0,83 \text{ \AA}$$

Металларнинг кучланишлар қаторида рух билан кадмий водороддан олдинда ($\overset{\circ}{e}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ в}$, $\overset{\circ}{e}_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}} = -0,4 \text{ в}$), симоб эса водороддан кейинда туради ($\overset{\circ}{e}_{\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}} = +0,798 \text{ в}$). Шундай бўлсада, рух ва кадмий сувдан водородни сиқиб чиқармайди, чунки бу металлларнинг сиртида мустақкам оксид парда мавжуд.

Рух-кадмий-симоб қаторида чапдан ўнгга ўтган сари металлларнинг буғланиши осонлашади, металллик хоссалар эса бу қаторда заифлаша боради, металлларнинг нисбий электрманфийлиги ортиб боради; унинг қиймати рух учун 1,6; кадмий учун 1,7 ва симоб учун 1,9 дир.

207- § Рух. Тартиб номери 30, атом оғирлиги 65,37. Барқарор изотоплари: ^{64}Zn (табiiий рухнинг 48,87%), ^{66}Zn (табiiий рухнинг 27,81% и, ^{67}Zn (табiiий рухнинг 4,11%), ^{68}Zn (табiiий рухнинг 15,68%) ва Zn (табiiий рухнинг 0,62%, уни ташкил қилади). Рухнинг радиоактив изотоплари ичида энг муҳими ^{65}Z дир. ^{65}Zn ёрдамида изотоп алмашганичи реакциялари ўрғанилган. Бу изотоп радиоактив микроўғитлар таркибига киради, шунинг учун техникада оддий рухич нейтронлар билан ёритиб олинади:



Рух оғирлик жиҳатидан Ер қобигининг $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ ини ташкил қилади. У шарқ мамлакатларида қадим замонлардан бери маълум бўлиб, Европада XVII асрдан бери чишлаб чиқарилади. Табиатдаги рух минералларининг муҳимлари рух алдамаси ZnS , галмей ZnCO_3 , валлемат $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ дир. Рухнинг кўп минераллари полиметалл-рудалар жумласига киради. Рух рудалари мис, кумуш, темир марганец ва айниқса кўроқшин рудалари билан бирга учрайди. Бу рудаларнинг катта уюмлари АҚШ да (Нью-Жерсида), СССР да (Шарқий Қозоғистон, Урал ва Ўрта Осиёда), Польша, Бельгия ва бошқа мамлакатларда учрайди.

Рух рудаси флотацион усул билан бойитилади, натижада рух концентрат ҳосил булади.

Олинниши. Руда бойитилгандан кейин ҳосил бўлган рух концентрат ҳавода қиздирилиб рух оксид олинади:



Бунда ҳосил бўладиган SO_2 дан сульфат кислота олишда фойдаланиш мумкин. Бу реакция натижасида жуда кўп иссиқлик ажралиб чиқади, шу сабабли ёниш учун зарурий температура (худди пирит ёнганидаги каби) бирдек сақланиб туради.

Ҳосил бўлган рух оксидга юқори температурада кўмир қўшиб рух ҳосил қилинади:



Бу процесс рухнинг қайнаш температураси (906°C) га яқин температурада олиб борилганлиги сабабли, рух буғ ҳолида ажралиб

чиқади. У совуқ сиртда конденсатлангандан кейин жуқун ҳолатидаги рух—рух чаңги ҳосил бўлади.

Электролитик усулда рух олиш учун дастлаб рух рудаси сульфат кислотатада эритилади, сўнгра эритмадан электр токи ўтказилади, ҳосил бўлган рухнинг электролиз усулида тозиланади.

Рух-гексагонал кристалл шаклда кристаллланган кул ранг-оқ металл, одатдаги температурада мўрт, лекин $100 - 150^\circ$ гача қиздирилганда пластик хоссага эга бўлади; бундай рухдан юпқа варақлар тайёрлаш мумкин. Рух атомининг радиуси $1,39 \text{ \AA}$, Zn^{2+} нинг радиуси $0,83 \text{ \AA}$, ионланиш потенциалли $I_1 = 9,4 \text{ эВ}$, $I_2 = 17,96 \text{ эВ}$. Қуруқ 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 элемент. Одатдаги шаронда сувни парчаламайди, лекин қаттиқ қиздирилган рух сув буғини парчалайди. Қиздирилганда галогенлар олтингугурт, фосфор ва бошқа металлмаслар билан реакцияга киришади.

208- §. Рух бирикмалари. Рух гидрид ZnH_2 рух йодидга литий аланат $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади:

$2\text{ZnI}_2 + \text{Li}[\text{AlH}_4] \rightarrow \text{ZnI}_2 + \text{LiI} + \text{AlI}_3$

У ўз хоссалари билан алюминий гидридга ўхшайди.

Рух оксид рухнинг ҳавода ёнишидан ҳосил бўладиган оқ қуқундир. ZnCO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ларнинг парчаланишидан ҳам ZnO ҳосил бўлади. У вюртцит ($\beta - \text{ZnS}$) каби гексагонал шаклда кристалл нади. ZnO — экзотермик модда, унинг ҳосил бўлиш иссиқлиги $\Delta H = -83 \text{ ккал/моль}$,

Рух оксид ниҳоятда барқарор бирикма. У кучли қиздирилганда олдин сарғаяди, чуқки бунда рухнинг қутбловчилик таъсири кучаяди, кейин яна ўзининг оқ тусига киради. У амфотер модда. Кислота ва ишқорларда эрийди. Рух оксид оқ мой бўёқ тайёрлашда, резина саноатида, медицинада ишлатилади.

Рух оксид кобальт тузлари билан қаттиқ қиздирилса, ўзгарувчан таркибли яшил рангли модда ҳосил бўлади.

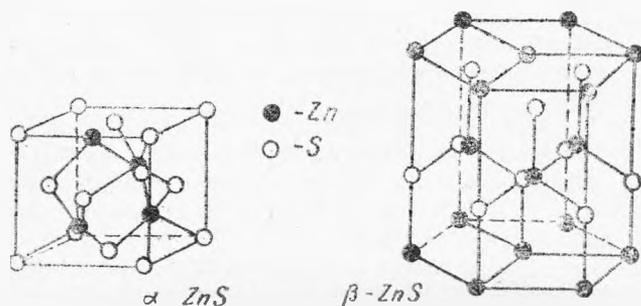
Рух оксидни кислоталарда эритиб рухнинг бошқа бирикмаларни ҳосил қилинади.

Рух гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — рух тузлари эритмасига ишқор таъсир эттирилганда ҳосил бўладиган оқ аморф чуқма. Сувда эрмайди, кислота ва ишқорларда яхши эрийди. Ишқор мўл бўлганда $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$ таркибли комплекслар ҳосил бўлади. Рух гидроксид аммоний гидроксид эритмаси билан ҳам комплекс ҳосил қилади:



Рух сульфид ZnS — рух тузларининг нейтрал эритмаларига водород сульфид таъсир эттирилишидан ҳосил бўлади. Сувда ва сирка кислотатада эрмайди. Рух сульфид табиғатда учрайди ва рух олишда ҳам ашё сифатида ишлатилади.

Рух сульфиднинг иккита кристалл модификацияси маълум бўлиб, уларнинг бири куб шаклида кристаллланадиган α -ZnS (сфалерит) (50-расм, а) ва иккинчиси — гексагонал шаклида кристаллланадиган β -ZnS — вюрцитдир (50-расм, б).



50-расм. Вюрцитнинг кристалл тузилиши

Бу икки модификация 1020°C да энантроп равишда (яъни суёқланиш температурасидан пастда) бир-бирига айланади. Бу иккала кристаллда ҳам, рух ва олтингурутнинг координацион сонлари 4 га тенг.

Рух сульфид 150 атм. босим остида 1850°C да суёқланади; 1185°C да сублиматланади.

Рух сульфид маълум шаронда 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 шўълаланади. Шунга кўра таркибига мис, кумуш қўшилган рух сульфид кадмий сульфид билан аралашма ҳолида телевизион найлар, экранлар тайёрлашда ва радиоактив моддаларни аниқлашда қўлланиладиган асбоблар ясашда ишлатилади.

Рух хлорид ZnCl_2 сувсиз ҳолатда олиш жуда қийин бўлган оқ гипроскопик модда. У уч молекула сув билан бирга кристалланади. Рухни ёки рух оксидни хлорид кислотада эритиб $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Zn}_2\text{O}$ олинади. Рух хлориднинг суёқланиш температураси 318°C , сувда жуда яхши эрийди (25 С да 100 г сувда 430 г); осонлик билан қўшалок тузлар ҳосил қилади. Масалан, $2\text{KCl} \cdot \text{ZnCl}_2$ таркибли тузини беқарор комплекс $\text{K}_2[\text{ZnCl}_4]$ деб қараш мумкин.

Рух хлориднинг сувдаги эритмаси кислота хоссасига эга, унинг концентралланган эритмаси тогани эритади. Рух хлорид ёғочни чиршидан сақлашда, гальваноластиклада, металлларнинг сиртини тозалашда ва химиявий реакцияларда сувни тортиб олувчи восита сифатида қўлланилади.

Рух оксигалогенидлар ҳам ҳосил қилади, масалан, $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$. Бу модда гексагонал призма шаклида кристалланади.

Рух цианид $Zn(CN)_2$. Рух тузи эритмасига цианид кислота-нинг бирорта эрувчан тузи эритмаси қўшиш натижасида оқ чўкма рух цианид ҳосил бўлади.

Агар KCN дан мудроқ қўшилса, бу чўкма эриб, комплекс туз ҳосил бўлади:



Рух цианид буюмларнинг сиртнини гальваник усулда рух билан қоплаш учун ишлатилади.

Рухни нитрат кислотада эритиш йўли билан рух нитрат $Zn(NO_3)_2$ ҳосил қилинади. У олти молекула сув билан бирга кристалланади ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), сувда яхши ($18^\circ C$ да 100 г сувда 118 г) эрийди.

Рух оксидни суюлтирилган сульфат кислотада эритиб рух сульфат олинади. У етти молекула сув билан бирга кристалланади $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, у магний, темир, марганец, кобальт ва никель сульфатлари билан изоморфдир. Рух сульфат сувда яхши (18° да 100 г сувда 52,7 г) эрийди.

Рух сульфат эритмаси бошқа металлларни электролитик усулда рух билан қоплашда, медицинада, тўқимачилик саноатида ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

209- §. Кадмий тартиб номери 48, атом оғирлиги 112, 4, барқарор изотоплари ^{106}Cd (табiiий кадмийда 1,215%); ^{108}Cd (табiiий кадмийда 0,875%); ^{110}Cd (табiiий кадмийда 12,39%); ^{111}Cd (табiiий кадмийда 12,75%); ^{112}Cd (табiiий кадмийда 24,07%); ^{113}Cd (табiiий кадмийда 12,26%), ^{114}Cd (табiiий кадмийда 28,86%) ва ^{116}Cd (табiiий кадмийда 7,58%).

Кадмийнинг бир неча сунъий радиоактив изотоплари олинган. Улардан баъзилари амалiiй аҳамиятга эга.

Кадмийни 1817 йилда Ф. Штромейер рух карбонат таркибидан топган. Кадмий оғирлик жиҳатидан Ер қобиғининг $5 \cdot 10^{-5}\%$ ини ташкил қилади.

Кадмий ҳамма вақт рух рудалари таркибида $CdCO_3$ ҳолида 1% гача учрайди.

Кадмий техникада рух билан бирга олинади. Кадмийни рухдан ажратиш учун кадмий ва рухдан иборат араланима майдалаб бугла-тилади; 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 бугда кадмий бўлади; у бугни бир неча марта ҳайдаб тоза кадмий олинади. Ҳўл усулда эса таркибида кадмий бўлган рух чанги HCl ёки H_2SO_4 да эритилади ва ҳосил бўлган эритмадаги кадмий рух билан қайтарилади:



ёки электролиз қилинади.

Тоza кадмий олиш учун хомаки кадмий вакуумда ёки водород оқимида буглантирилади; ёхуд электролиз қилинади.

Хоссалари. Кадмий юмшоқ ялтироқ оқ металл, гексагонал шаклда кристалланади, солиштирма оғирлиги $8,64 \text{ г/см}^3$, 320°C да суюқланади ва 765°C да қайнайди; унинг атом радиуси $1,56 \text{ \AA}$. Кадмий иони Cd^{2+} нинг радиуси $0,99 \text{ \AA}$. Унинг ионланиш потенциаллари: $J_1 = 8,99 \text{ эв. (Cd} \rightarrow \text{Cd}^+)$; $J_2 = 16,91 \text{ эв (Cd}^+ \rightarrow \text{Cd}^{2+})$.

Кадмийнинг нормал электрод потенциали $-0,4$ вольт бўлиб, рухникидан ($-0,76$ в дан) катта; шунинг учун рух кадмий бирикмаларидан кадмийни ҳайдаб чиқара олади.

Кадмий *d*-элемент; у типик металл, ҳамма вақт икки валентли бўлади. Суюлтирилган кислоталар билан реакцияси натижасида водород ажралиб чиқади.

Кадмий ҳавода оксидланганда унинг сирти оксид парда билан қопланади, чўллангилганда қўнғир тусли кадмий оксид ҳосил қилади. Ёнганида CdO билан бирга жуда оз миқдорда кадмий пероксид CdO_2 , ҳам ҳосил қилади. Юқори температурада жуда актив металл. Галогенлар билан бирикиб, галогенидларга айланади.

210-§. Кадмий бирикмалари. Кадмий бирикмаларининг баъзилари сариқ, баъзилари эса рангсиз бўлади.

Кадмий гидрид CdH_2 кадмий йодидга LiAlH_4 таъсир эттириб ҳосил қилинади. У ўз хоссалари билан алюминий гидридга ўхшайди.

Кадмийнинг иккита кислородли бирикмаси (CdO ва CdO_2) маълум бўлиб, булардан фақат CdO амалда кўпроқ ишлатилади. Тоza кадмий оксид жигар ранг бўлиб, ҳавода аста-секин оқаради, чунки ҳаводан CO_2 ни олиб CdCO_3 га айланади. Кадмий оксид сувда оз эрийдиган асосдир. у 700° дан юқорида парчаланма бошлайди. Агар водород атмосферасида 300° гача қиздирилса CdO қайтарилиб тоza кадмий ҳосил бўлади.

Кадмий гидроксид Cd(OH)_2 — кадмий тузларига ишқор таъсир эттирилганда оқ кристаллик чўкма ҳолида ҳосил бўлади. У 300°C да ўзидан сувни чиқариб CdO га айланади.

Кадмий гидроксид аммоний гидроксидда эрийди:



Кадмий галогенидлар: CdF_2 , CdCl_2 , CdBr_2 ва CdI_2 табиатда учрамайди, улар сунъий йўл билан ҳосил қилинади.

Кадмий фторид CdF_2 сувда оз эрийди. Кадмий хлорид $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ сувда жуда яхши эрийди. Кадмий бромид CdBr_2 термик жиҳатдан жуда барқарор модда, 700° да парчаланмай бугланади. Кадмий йодид CdI_2 сувда яхши эрийдиган рангсиз қаттиқ модда, фотографияда ишлатилади. Кадмий йодид комплекслар ҳосил қилади, масалан: $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$

Кадмий олтингугурт билан CdS ҳосил қилади. Бу модда табиатда рух рудаларида кўшимча модда ҳолида учрайди (у гринокит деб аталади). Сунъий усулда олинган CdS — сариқ кристалл

модда, солиштирма оғирлиги $4,58 \text{ г/см}^3$, 980°C да суюқланади, 1750°C да қайнайд; сувда жуда оз эрийди. Кадмий сульфид термик жиҳатдан барқарор модда; жуда яхши сариқ буюк сифатида ишлатилади.

Қўлланилиши. Металл кадмий паст температурада суюқланган қотишмалар тайёрлашда (масалан, Вуд қотишмасида $12,5\%$ кадмий бўлади). Вестон элемент номли нормал гальваник элемент ҳосил қилишда ишлатилади. Темирнинг сирти кадмий билан қопланса темир зангламайди. Кадмий билан қоплаш рух билан қоплашдан афзал, чунки темирнинг нормал оксидлаш потенциали кадмийникига яқин. Кадмий атом техникасида катта аҳамиятга эга, унинг масса сони 113 бўлган изотопи суст нейтронларни қамраб олишга қобил бўлганлиги сабабли, кадмий ядро реакторлар учун керакли регуляторлар тайёрлашда ишлатилади. Кадмийнинг баъзи бирикмалари медицинада ишлатилади.

211- §. Симоб. Тартиб номери 80, атом оғирлиги 200,59. Симобнинг еттита барқарор изотопи бор: ^{196}Hg (табiiий симобда $0,146\%$); ^{198}Hg (табiiий симобда $10,02\%$); ^{199}Hg (табiiий симобда $16,84\%$); ^{200}Hg (табiiий симобда $23,13\%$); ^{201}Hg (табiiий симобда $13,22\%$); ^{202}Hg (табiiий симобда $29,80\%$); ^{203}Hg (табiiий симобда $6,85\%$).

Симобнинг сунъий йўл билан ҳосил қилинган радиоактив изотоплари ичида ^{203}Hg (ярим емирилиш даври 46,9 кун) ва ^{205}Hg (ярим емирилиш даври 5,5 мин.) азалiiий аҳамиятга эга.

Симоб оғирлик жиҳатидан Ер қобиғининг $7 \cdot 10^{-6}\%$ ини ташкил қилади.

Табиатда симоб баъзан туғма ҳолда, лекин асосан, бирикмалар ҳолида бўлади. Симобнинг асосий минерали HgS киноварь — Испанияда, СССРда (Кавказ, Украина, Ўрта Осиёда), Югославия, Италия ва АҚШ да учрайди. Симобнинг киновардан ташқари яна бошқа минераллари ҳам бор; масалан $\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ (левингстонит), HgTe , HgS_2 , Hg_2Cl_2 ва ҳоказолар.

Олиниши. Симоб асосан техникада пирометаллургия усулида HgS дан олинади; симоб рудаси махсус печда $700 - 800^\circ$ да ҳаво иштирокида қиздирилади:



Бун ҳолида ҳосил қилинган симоб махсус вазнага йиғилиб, кейин ҳайдаш йўли билан тозаланади.

Симобни олишда баъзан HgS билан темир ёки кальций оксид орасидан реакциядан фойдаланилади:



Лабораторияда симоб олиш учун симоб оксид қиздирилади:



Ҳоссалари. Симоб олатдаги температурада суюқ металл, солиштирма оғирлиги $13,595$, — $38,7^\circ$ да қотади, $356,73^\circ\text{C}$ да қай-

найди. Симоб қаттиқ ҳолатда иккита модификацияда бўлади: α -Hg ва β -Hg

α -симоб — 38,7 дан то — 194° гача мавжуд. У ромбоэдрик шаклда кристалланади, — 194° дан пастда β -симоб барқарор; у ҳажмий — марказлашган тригонал шаклда кристалланади. Симоб буги ниҳоятда заҳарли. Симобнинг атом радиуси 1,60Å, иони Hg^{2+} нинг радиуси 1,12Å, повланиш потенциаллари $I_1 = 10,43$ эВ ($Hg \rightarrow Hg^+$) $I_2 = 18,75$ эВ ($Hg^+ \rightarrow Hg^{2+}$); нормаль электрод потенциали рух ва кадмийникидан анча катта (+0,793 в). Симобнинг электр ўтказувчанлиги миснинг электр ўтказувчанлигининг 58% ини ташкил қилади.

Симоб кўп металлари эритади. Бундай эритмалар — амальгамалар деб аталади. Амальгамалар одатдаги температурада суюқ ёки юмшоқ бўлиши билан бошқа қотишмалардан фарқ қилади. Натрий, калий, кумуш, олтин ва бошқа металллар симобда жуда яхши эрийди.

Амальгамаларни физик-химиявий текшириш натижасида уларнинг баъзилари химиявий бирикмалар эканлиги (масалан, KHg_2 , $NaHg_2$, $PtHg$, $AuHg_2$ ва ҳоказолар), баъзилари қаттиқ эритмалар эканлиги, баъзилари эса шунчаки суюқ эритмалар эканлиги аниқланди.

Симоб рух ва кадмийдан бир мунча фарқ қилади; у рухга қараганда бир оз секин оксидланади; лекин олтингугурт ва галогенлар билан осон реакцияга киришади (ҳатто совуқда ҳам).

Симобнинг рух ва кадмийдан фарқи яна шундаки, у Hg^{2+} ионини ҳам, Hg_2^{2+} ионини ҳам ҳосил қила олади. Шунга кўра симоб икки ва бир валентли бўлади. Унинг икки қатор бирикмалари — HgR_2 ва Hg_2R_2 маълум (бунда R — бир валентли қолдиқ)

212-§. Симоб бирикмалари. Бир валентли симоб бирикмалари диспропорция реакцияга учрайди, натижада улар симобга ва икки валентли симоб бирикмасига парчаланади, масалан:



Симоб (II)-оксид HgO — сариқ ёки қизил кристалл модда, солиштирма оғирлиги 11,14 г/см³, табиатда учрамайди. 400°С да симоб ва кислородга парчаланади.

Симоб (II)-оксидни қуруқ ва ҳўл усулда олиш мумкин:



Симоб (II)-оксид химиявий препаратлар олишда ишлатилади.

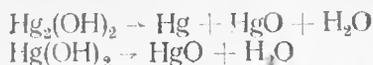
Симоб (I)-оксид Hg_2O — қора кукун; унинг солиштирма оғирлиги 9,8 г/см³. Бу модда термик жиҳатдан ниҳоятда беқарор, ҳатто уй температурасидаёқ симоб билан HgO га парчаланади.

Симоб (I)-нитрат эритмасига кучли ишқор қўшилса симоб (I)-оксид ҳосил бўлади:



Симобнинг HgO_2 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 моддалар бўлиб, тезда парчаланиб сув ажратиб чиқаради ва оксидга айланади:



Симоб (II)-гидроксидга (ва оксидга) аммиак таъсир эттирилса сувда (ва сувдан бошқа эритувчиларда ҳам) эрмайдиган оқ микрокристалл кукун ҳосил бўлади:



Бу модда асос хоссага эга бўлгани учун Миллон асоси деб юритилади; у 100° дан юқори температурада сув ажратиб чиқариб, жигар ранг маҳсулотга айланади



Бу модда ҳам асос; унинг тузлари $\left[\text{O} \left[\begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \right] \text{NH}_2 \right]_x$ таркибга эга (бу ерда x — бир валентли анион).

Симоб (II)-хлорид HgCl_2 . Оқ кристалл модда, солиштирма оғирлиги $5,44 \text{ г/см}^3$, $277 - 280^\circ\text{C}$ да суёқланади, 302°C да қайнайди ва сублиматлана бошлайди. Унинг ҳосил бўлиш иссиқлиги анча катта ($\Delta H = -53,4 \text{ ккал/моль}$) бўлгани учун HgCl_2 барқарор моддadir. HgCl_2 органик эритувчиларда (спиртда, эфирда, бензолда) яхши, сувда нисбатан ёмон (20° да 100 г сувда $7,4 \text{ г}$) эрийди. Кучсиз электролитлар жумласига киради. Сувда гидролизланади:



Шунинг учун унинг сувдаги эритмаси кучли кислота хоссасига эга.

HgCl_2 сулема деб ҳам аталади, жуда заҳарли модда. Сулеманинг суюлтирилган эритмаси дезинфекция мақсадларида ишлатилади. Сулема қўшалок ва комплекс (масалан, $\text{K}_2[\text{HgCl}_4]$; $\text{K}_4[\text{HgCl}_6]$, $\text{K}[\text{HgCl}_3]$ каби) тузлар ҳосил қилади.

Сулема симоб (II)-оксидга водород хлорид таъсир эттириб олинади.

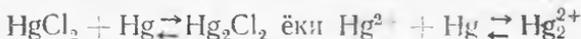
Сулема эритмасига аммиак қўшилса, сувда эрмайдиган оқ чукма $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ ҳосил бўлади:



$\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ «суёқланмайдиган оқ преципитат» деб аталади, чунки у қиздирилганда суёқланмасдан симоб (I)-хлорид, аммиак ва азотга парчаланади; суюлтирилган кучли кислоталарда эрийди.

Сулема эритмасига аммоний тузлари иштирокида аммиак юборилса $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ таркибли «суюқланувчан 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 медицинада ишлатилади.

Симоб (I)-хлорид Hg_2Cl_2 . Сувда ёмон эрийдиган қаттиқ оқ модда. Унинг солиштирма оғирлиги $7,15 \text{ г/см}^3$; сулемани сульфид ангидрид билан қайтариш натижасида ҳосил бўлади. Сулема билан металл симоб аралашмаси қиздирилганда ҳам Hg_2Cl_2 ҳосил бўлади:



Бу реакциянинг мувозанат константаси $+25^\circ \text{C}$ да

$$K = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = 0,0122$$

га тенг. Демак, реакция унуми катти эмас. Hg_2Cl_2 каломель деб ҳам аталади ва медицинада ишлатилади. Унинг тузилиш формуласи:



Симоб (II)-бромид HgBr_2 қаттиқ оқ модда, 241° да суюқланади, 319° да қайнайди, солиштирма оғирлиги $6,058$. Бу модда иссиққа жуда чидамли. Қиздирилганда буғланади, лекин парчаланмайди. Сувда кам, органик эритувчиларда эса кўпроқ эрийди.

Симоб (II)-йодид HgJ_2 уч хил кўринишда бўлади (қизил, сариқ ва рангенз). Қизил тусли модификацияси одатлаги шароитда энг барқарордир. Симоб (II)-йодид комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Унинг $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ таркиби комплекс тузининг спиртдаги эритма-ен Несселер реактиви номи билан машҳур. У HgJ_2 билан KJ дан ҳосил бўлади. Несселер реактиви аммиакни аниқлашда ишлатилади:



Бу реакция натижасида жигарранг чўкма ҳосил бўлади.

Симоб (I)-йодид Hg_2J_2 сувда ва спиртда эримайдиган яшил-сарик кукун, 120° гача қиздирилганда сублиматланади. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ га KJ таъсир эттирилса Hg_2J_2 ҳосил бўлади. Медицинада қўлланилади.

Симоб (II)-цианид $\text{Hg}(\text{CN})_2$; симоб (II)-сульфатга KCN таъсир эттирилса $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ҳосил бўлади.

0° да 100 г сувда 8 г $\text{Hg}(\text{CN})_2$ эрийди. Симоб (II)-цианид жуда кучсиз электролит. Унинг эритмасида симоб ионлари ниҳоятда оз бўлади, уларни ҳатто сезгир реактивлар билан ҳам аниқлаб бўлмайди. Симоб цианид жуда заҳарли модда.

Бир валентли симоб тузлари қаторига яна Hg_2SO_4 , Hg_2S , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ва бошқалар киреди.

Кучли портловчи модда қалдироқ симоб $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ детонатор сифатида ишлатилади. У қалдироқ кислота $\text{HO}-\text{N}=\text{C}$ нинг симобли тузи; қалдироқ кислотанинг ўзи эса цианид кислота $\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}$ нинг изомеридир. Қалдироқ симоб қуруқ ҳолатда портлайди. Унинг портлаш реакцияси куйидагича:



Қалдироқ симоб пессик сувда, спиртда ва аммоний гидроксидда эрийди. Қалдироқ симоб олиш учун симоб спирт билан нитрат кислота аралашмасида қиздирилади.

Симоб (II)-нитрат $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ симобга мул 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 суялтирилган нитрат кислота таъсир эттирилишидан ҳосил бўлади. У медицинада ишлатилади.

Симоб (II)-сульфид 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 HgS ҳосил бўлади; у барқарор эмас, у ўзининг қизил модификациясига ўтиши мумкин; бу процесс монотрон равншда (яъни суяқланиш температурасидан юқорида) содир бўлади.

Симоб (II)-сульфид симобнинг олтингугурт билан бевосита бирикишидан ҳосил бўла олади.

HgS сувда кам эрийди, ишқорий ва ишқорий-ер металллар сульфидлари эритмаларида эриб тиотузлар ҳосил қилади; масалан:



Симоб (II)-сульфат Hg_2SO_4 — симобни концентранган сульфат кислотада эритиш натижасида ҳосил бўлади. У сувда гидролизга учраб асосли тузлар ҳосил қилади, ишқорий металлларнинг сульфатлари билан мураккаб комплекслар беради. Ацетилендан сирка альдегид олишда HgSO_4 катализатор сифатида ишлатилади (Кучеров реакциясида). Ундан симобнинг бошқа бирикмалари тайёрланади.

Симоб (I)-сульфат Hg_2SO_4 сувда оз эрийдиган рангсиз моноклиник кристалл модда. Hg_2^{2+} ионлар бўлган эритмага сульфат ионлар қўшилса тезда Hg_2SO_4 ҳосил бўлади. Симобга концентранган сульфат кислота таъсир эттирилганда ҳам Hg_2SO_4 ҳосил бўлади. У баъзи органик моддаларни синтез қилишда катализатор сифатида ишлатилади.

Симоб (I)-карбонат Hg_2CO_3 бир валентли симоб тузлари эритмасига ишқорий металлларнинг карбонатларини таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади. Симоб (I)-карбонат осонлик билан Hg га, HgO га ва CO_2 га ажралади.

Симоб (II)-карбонат 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-кварц ва люминофор лампалар тайёрлашда, гальваник элементлар учун керакли рух пластинкаларни амальгамалашда, қайтариш реакциялар учун керакли ишқорий (ва ишқорий-ер) металлларнинг амальгамаларини тайёрлашда, рангли металлургияда рудалардан олтин в кумуш ажратиб олишда ишлатилади. Симобдан киноварь, қалдироқ симоб тайёрланади, медицинада турли дорилар, мой дори тайёрлаш учун ишлатилади.

XX б о б

ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ БИРИНЧИ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

213- §. Умумий характеристика. Даврий системанинг биринчи группаси асосий ва қўшимча группачалардан тuzилган. Асосий группачага типик элементлар (литий Li, натрий Na,) калий группача элементлари (калий K, рубидий Rb, цезий Cs ва франций Fr) киради; қўшимча группачани мис группача элементлари (мис Cu, кумуш Ag ва олтин Au) ташкил этади.

Литий, натрий, калий, рубидий, цезий ва францийнинг оксидланиш даражаси + 1 га тенг.

Бу элементларнинг атомлари ўзининг ташқи электрон қаватидаги ягона электронини осонлик билан беради; шу сабабли улар кучли қайтарувчилардир. Уларнинг қайтарувчилик хоссалари литийдан францийга томон кучайиб боради, франций энг кучли қайтарувчидир. Бунинг сабаби, францийнинг атоми барча ишқорий металлларнинг атомларига қараганда катталигидир.

Ишқорий металллар сув билан реакцияга киришиб асос ва водород ҳосил қилади. Бу асоснинг формуласи умумий қилиб $\text{Э}^+ \text{OH}^-$ ҳолида ёзилади. Булар кучли асос бўлиб сувда яхши эрийди ва ишқорлар дейилади. Уларнинг кучли асос бўлишига ва сувда яхши эришига сабаб нима деган саволга—ишқорий металл ионларининг заряди кичик ва радиуси катта, деб жавоб берамиз.

I группанинг қўшимча группача элементлари—мис, кумуш ва олтин атомларининг ташқи қаватида ҳам биттадан электрон бор, лекин бу атомларнинг ўлчами ишқорий металл атомлариникига қараганда кичик. Шунинг учун $\text{Cu} - \text{O}$, $\text{Ag} - \text{O}$, $\text{Au} - \text{O}$ боғланишлари, масалан $\text{K} - \text{O}$ $\text{Na} - \text{O}$ боғланишларига қараганда анча кучли бўлади. Ҳақиқатан ҳам, CuOH , AgOH , AuOH лар кучсиз асос бў-

либ, фақат эритмалардагина мавжуд; эритмадан чиқарилганида оксидлар билан сувга ажралади, масалан,



I группанинг асосий группачаси билан қўшимча группача элементлари атомларининг ташқи қаватдан олдинги қаватида 18 тадан электрон (яъни $s^2 p^6 d^{10}$ 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 эритмаларда бу элементларнинг оксидланиш даражаси бир, икки ва учга тенг, масалан, Cu^{+1} , Cu^{+2} , Ag^{+1} , Au^{+3} $\text{Cu}(\text{OH})_2$ кучсиз асос, у оз бўлсада, амфотер хосса намоён қилади. $\text{Au}(\text{OH})_3$ тамомилан амфотер модда; унда, оз бўлсада, кислота хоссаи устунлик қилади. Бунинг сабаби Э^{III} нинг заряди ортиб, радиуси камайган сари $\text{Э} - \text{O}$ боғланишининг кучая боришидир.

I группа асосий группача элементларининг энг муҳим хоссалари 30-жадвалда келтирилган.

30-жадвал

I группа асосий группача элементларининг энг муҳим хоссалари

Символи	Z	Атом оғирлиги	Энчлиги ($e/\text{см}^2$)	Қатқиллиги	Суюқланиш температураси	Кайнаш темпе- ратураси	Электр ўтқи- зувчанлиги ($\text{Hg} = 1$)	Атом радиуси (Å билан)	Ион радиуси (Å билан)	Нормал элек- трود потенциал қиймати (в би- лий)	Ионланиш энергияси эв. билан
Li	3	6,939	0,534	0,60	180	1336	11	1,56	0,78	-3,02	5,39
Na	11	22,990	0,97	0,4	98,9	883	21	1,91	0,98	-2,71	5,14
K	19	39,10	0,86	0,5	63,7	775	14	2,38	1,33	-2,92	4,34
Rb	37	85,48	1,53	0,3	38,8	680	8	2,51	1,49	-2,98	4,18
Cs	55	132,906	1,90	0,2	29,7	700	5	2,70	1,65	-2,92	3,89
Fr	87	(223)	—	—	—	—	—	2,80	1,75	—	3,98

214-§. Литий. Гартноб номери 3, атом оғирлиги 6,939, табиий изотопларининг масса сонни: 6 ва 7.

«Литеос» сўзи грекча «тош» демакдир. Литий элементига бу ном берилишининг сабаби калий каби элементлар ўсимликларнинг кулларида кашф этилган бир вақтда литий элементи ҳам петалит минералини таркибида топилган. Швед олими Арфведзон 1817 йилда Швециянинг Уто номли темир конларидан чиқадиган петалит минералини анализ қилиб, анализ натижаларининг умумий микдорига 4% этишмаслигини лайқади ва литийни кашф этди. Вақт ўтиши билан лепидолит минералида ҳам литийнинг борлиги аниқланди.

Литий оғирлик жиҳатидан Ер юзининг $3 \cdot 10^{-3}\%$ ини ташкил этади. Табиатдаги литийнинг 92,5% и ${}^7\text{Li}$ дан иборат, қолган 7,5% и

эса $\frac{1}{3}$ Li дир. Литий кўнчилик минералларда, минерал сувларда, ҳатто тирик организмларда учрайди. Унинг энг муҳим минераллари лепидолит $KLi_2Al(Si_6O_{10})(Fe, OH)_2$ ва сподумен $LiAl(SiO_3)_2$ дир. Ундан ташқари петолит $(Li, Na)AlSi_4O_{10}$ литиофиллит $(Li, Mn, Fe)PO_4$ таркибли қўшалок туз ва бошқа минераллар таркибида ҳам литий учрайди.

Олиниши. Ҳозирги вақтда литий икки усул билан олинади.

Биринчи усул—калий хлорид билан литий хлорид (1:1 нисбатидаги) қотишмасини $450—500^\circ$ да суюқлантириб электролиз қилишдан иборат. Бунда катод сифатида темир, анод сифатида кўмир таёқчалар ишлатилади. Кагодда литий томчилар ҳолида ажралиб чиқади: $Li^+ + e \rightarrow Li$.

Суюқлантирилган тузларни электролиз қилиш анча қийин бўлгани учун кейинги вақтларда литий бромид билан алюминий бромид аралашмаси нитробензолда ёки пиридинда эритилиб электролиз қилинадиган бўлди. Бунда литий катодда ажралиб чиқади, алюминий эса комплекс бирикма ҳолида эритмада қолади.

Электролиз учун керакли тоза литий хлорид тайёрлаш учун сувли эритмалардаги LiCl органик эритувчилар ёрдамида экстракция қилинади.

Иккинчи усул. Кейинги вақтда вакуум техникасининг ривожланиши натижасида металлларни олишда янги вакуум-металлургия юзага келди. Бу усулда литий оксид билан оҳак аралашмаси алюминий ёки ферросилиций таъсирида (10^{-6} мм вакуумда) қайтарилади:



Процесс найсимон вакуум печда юқори температурада ($950—1000^\circ$ да) олиб борилади; вакуум печь найининг бир учи сиртидан сув билан совитиб турилади. Реакция вақтида ҳосил бўлган литий печнинг совитилиб турган қисмига йиғилади. Реакция унуми 90% ни ташкил қилади. Литий вазелин ёки парафин қавати остида берк идишда сақланади.

Хоссаларни. Литий эркин ҳолатда жуда енгил, ҳатто бензинга ҳам ботмайдиган кумушсимон — оқ металл, солиштирма оғирлиги $0,534 \text{ г/см}^3$.

Литий жуда актив металл. У одатдаги шароитдаёқ кислород ва азот билан бирикиб Li_2O ва Li_3N ҳосил қилади. Шу хоссасига кўра ундан инерт газларни тозалашда фойдаланилади. Литий 200° дан юқори температурада ёниб кетади. У, фтор ва хлор атмосферасида уй температурасидаёқ алаңгалади. Бром ва йод бугларида ҳам ўз-ўзидан ёниб кетади. Қиздирилганда олтингугурт углерод, водород ва бошқа металмаслар билан бевосита бирикади. Чўғ ҳолатидаги литий CO_2 да ҳам ёнади. Литий кислоталарнинг суюлтирилган эритмаларида яхши, концентрланган H_2SO_4 да эса секин эрийди; концентрланган нитрат кислота таъсирида шу қадар шиддат билан оксидланадики, ҳатто суюқланиб ёниб кетади.

Литийнинг нормал электрод потенциали барча металлликка қараганда энг катта маъний қийматга эга; $E^0 = -3,02\text{в}$. Бунинг сабаби литий иони ниҳоятда кучли гидратланиш қобилиятига эгаллидир; литий ионини сув молекулаларидан иборат мустақкам парда қуршаб туради. Шунинг учун сувдаги эритмада электроннинг Li^+ ионига келиб қўшилиши қийинроқ бўлади.

Сувоқлантирилган (сувсиз) тузларда эса литийнинг нормал электрод потенциали $-2,1\text{в}$ га тенг.

Литий билан магний орасида «диагональ» ўхшашлик кузатилади. Литий карбонат, литий фосфат худди магний карбонат ва магний фосфат каби сувда ёмон эрийди; литий ҳам худди магний каби аччиқтошлар ҳосил қилмайди.

Литий металллар билан интерметалл бирикмалар ҳосил қилади. Масалан, литийнинг симоб билан ҳосил қилган бирикмалари: LiHg_2 , LiHg_3 , LiHg , Li_2Hg , Li_3Hg , Li_6Hg ; магний билан LiMg_2 ; алюминий билан LiAl , Li_3Al ва ҳоказо. Литий фақат магний, рух, алюминий ва бошқа металллар билан интерметалл бирикмаларгина эмас, балки каттиқ эритмалар ҳам ҳосил қилади.

Литийнинг ион потенциали, яъни ион зарядининг ион радиусига нисбати $V = \frac{e}{r} = \frac{1}{0,68} = 1,46$ га тенг бўлиб,

барча ишқорий металлларнинг ион потенциалларидан катта. Шунинг учун литийнинг комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусияти бошқа ишқорий металлликка қараганда анча юқори.

Ишлатилиши. XIX асда ва XX аснинг бошларида литий тузлари медицинада ишлатилиб келди. Сунгра 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 энергетикада тритий ҳосил қилиш учун ишлатилади.



Бундан ташқари литий гидрид ва литий боро-гидрид ракеталар учун ёнилги сифатида, металл литий ва унинг тузлари-нейтронлардан сақланишда ишлатилади. ${}^6\text{Li}$ нинг кесма юзи катта бўлганлиги сабабли ядро двигателлар билан ҳаракат қиладиган самолётларда мудофаа экранлар материалига қўшилади.

Сувоқ ҳолатдаги литий металл ядро реакторларда, литий стеарат катта тезлик билан ишлайдиган моторларда сурков мойи сифатида жуда кўп ишлатилади. Литий алангани қизил рангга бўйи; Шунинг учун у пиротехникада ҳам қўлланилади.

Литий бирикмалари. Литий водород атмосферасида қиздирилса, рангсиз кристалл модда-литий гидрид LiH ҳосил бўлади. Литий гидридининг кристалл тузилиши худди ош тузиникига ўхшайди, $У$. 680°C да сувоқланади. Ҳозирги замон ҳисоблашларига қараганда LiH даги боғланишнинг 80% ини ион боғланиш деб қараш мум-

кин. Литий гидрид сууюқлантириб электролиз қилинганда ларҳақиқат водород анодга, литий катодга боришин аниқланди.

Литий гидрид ёрдами билан литий алюминий гидрид LiAlH_4 олишга муваффақ бўлинди. Литий ёндирилса оқ тусли Li_2O ҳосил бўлади. $\Delta H = 142,4 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, бу жиҳатдан литий бошқа ишқорий металллардан фарқ қилади; литийдан бошқа ишқорий металллар ёнганида пероксидлар ҳосил бўлади. Литий ёнганида ҳам оз миқдорда Li_2O_2 ҳосил бўлади, лекин у тезда 195°C да парчаланиб литий оксид билан кислород ҳосил қилади.

Литий оксид сув билан реакцияга киришиб литий гидроксид ҳосил қилади:



Реакция вақтида иссиқлик ажралиб чиқади, бу миқдор бошқа ишқорий металлларнинг гидроксидлари ҳосил бўлганида чиқадиган иссиқликка қараганда анча кичик.

Литий гидроксид кучли асос бўлиб, ўзининг асослик қуввати жиҳатидан NaOH билан $\text{Ca}(\text{OH})_2$ орасида туради. Литий гидроксид сувда кам эрийди (0°C да 100 г сувда 12,7г LiOH эрийди). Сувдаги эритмада литий гидроксид $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ шаклида кристалланади.

Литий галогенлар билан бевосита бириқади. Литий фторид—оқ тусли кристалл модда; сувда оз (18° да 100 г сувда 0,27г LiF) эрийди. Унинг сууюқланиш температураси 870°C қайнаш температураси 1681°C . У ўз хоссалари билан литий хлорид, литий бромид ва литий йодидлардан фарқ қилади. Агар LiF ни HF билан аралаштирилса LiHF_2 ҳосил бўлади.

LiF кристаллари ультрабинофша нурларни жуда яхши ўтказди, шунинг учун у оптик асбоблар тайёрлашда қўлланилади. Литий хлорид оқ гигроскопик модда, 614°C да сууюқланади сувда жуда яхши эрийди (0° да 100 г сувда 69,2 г LiCl эрийди). Сувдаги эритмалардан $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади; булардан энг барқарори — $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ дир. Литий хлорид бошқа ишқорий металлларнинг хлоридларидан фарқ қилади: у спиртда ва бошқа органик эритувчиларда эрийди; бошқа ишқорий металлларнинг хлоридлари сувдаги эритмалардан сувсиз ҳолда (KCl , NaCl , RbCl , CsCl ҳолида) кристалланади, литий хлорид эса кристалл гидратлар ҳолида кристалланади; бундан ташқари литий хлорид сувдаги эритмаларда аммиак билан комплекслар ҳосил қилади.

Литий бромид 549°C да сууюқланади, сувда яхши эрийди (0° да 100 г сувда 143 г LiBr эрийди), сувдаги эритмалардан кристаллогидратлар ҳолида кристалланади. У ҳам, худди LiCl каби органик эритувчиларда яхши эрийди.

Литий йодид 453°C да сууюқландиган кристалл модда, сувда яхши (0° да 100 г сувда 151 г LiI) эрийди. Сувдаги эритмалардан йодид кристаллогидратлар ҳолида кристалланади.

Литий карбонат худди ишқорий-ер металлларнинг карбонатлари каби сувда оз (20 да 100 г сувда 1,33 г Li_2CO_3) эрийди. Унинг эрувчанлиги (шунингдек, Li_2SO_4 нинг, эрувчанлиги ҳам) температура ортиши билан камаяди. Ваҳоланки бошқа ишқорий металллар карбонатларининг масалан, K_2CO_3 нинг, сувда эрувчанлиги катта ва температура ортиши билан ҳам тез ортади.

Литий гидрокарбонат LiHCO_3 — ишқорий-ер металлларнинг гидрокарбонатлари каби, сувда яхши эрийди. Ваҳоланки, бошқа ишқорий металлларнинг гидрокарбонатлари сувда ёмон эрийди.

Литий фосфат Li_3PO_4 сувда ёмон эрийди, бу билан у калий, натрий фосфатлардан фарқ қилади ва магний фосфатга ўхшаб кетади.

Литий уй температурасида-ёқ, азот билан бирикиб, Li_3N ҳосил қилади. У 830 С да суюқланади, сув таъсирдан парчланади. Литийнинг азот билан ҳосил қилган иккинчи бирикмаси LiN_3 — литий азид — фақат қиздирилганда портлайди.

Литий углевод билан вакуумда чўғ ҳолида қиздирилса, Li_2C_2 литий карбид ҳосил бўлади. Литий карбид сув билан шиддатли реакцияга киришадиган кристалл модда. Литий карбидга аста-секин сув буғи таъсир эттирилса ацетилен ва литий гидроксид ҳосил бўлади.

Литий олтингугурт билан Li_2S ҳосил қилади.

215- §. Натрий. Тартиб номери 11, атом оғирлиги 22,9898, табиатда учрайдиган изотопининг масса сони 23; Натрий Ер юзида кўп тарқалган элементлардан бири бўлиб унинг оғирлик кларки 2,63% га тенг. Фақат ерда эмас қуёшда ҳам, юлдузларда ҳам натрийнинг борлиги маълум бўлди.

Натрий минераллари қаторига: NaCl — галит ёки тоштуз, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ мирабилит ёки глаубер тузи, Na_3AlF_6 — криолит, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — бура, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — сода, $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ — сильвинит, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ — глазерит, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — астраханит, NaNO_3 — чили селитраси ва бошқалар кирди. Натрий бошқа элементлар билан бирга силикат ва алюмосиликатлар таркибиде, ўсимликлар танасида, инсон ва ҳайвонлар организмиде учрайди.

Натрий тузлари денгиз сувида ва тузлик кўлларида кўп миқдорда учрайди. Масалан, Атлантика океани сувида 3,5% NaCl бор; «Ўлик» денгизнинг суви ош тузининг тўйинган эритмасидан иборат. Натрий тузлари ЎзССР, Қорақалпоғистонда («Борса келмас», Денгизкўл, Қара умбет ва бошқа жойларда) учрайди.

Олиниши. Дэви 1807 йилда суюқлантирилган натрий гидроксидни электролиз қилиш орқали натрий олишга муваффақ бўлди. Бунда катодда $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$; анодда $4\text{OH}^- - 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ процесслар содир бўлади. Ҳозирда ҳам бу усулдан қисман фойдаланилади; асосан суюқлантирилган ош тузини электролиз қилиб натрий олинади. Ош тузини суюқлантириш учун анча юқори (800°С) температура керак. Суюқланиш температурасини пасайтириш учун ош тузига KCl , CaCl_2 , NaF ва бошқа тузлар қўшилади. Бунда катодда $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$, анодда $\text{Cl}^- - e \rightarrow \text{Cl}$ процесслари боради.

Натрий олиши учун сода билан кўмир аралашмасини қаттиқ қиздириш ҳам мумкин:



Ҳосил қилинган натрий керосин остида ёки берк металл идишларда сақланади.

Хоссалари. Натрий эркин ҳолатда кумуш каби оқ, енгил ва юкшоқ металл; суюқ аммиакда эрийди, химиявий жиҳатдан жуда актив. Ҳавода жуда тез оксидланади. Фтор ва хлор атмосфера-сида уй температурасида-ёқ алангланади. Қиздирилганда суюқ бром, йод, олтингугурт, водород ва бошқа моддалар билан реакцияга киришади. Натрий сув билан реакцияга киришиб водород ажратиб чиқаради:



Натрий жуда кун металллар билан интерметалл бирикмалар ҳосил қилади. Масалан, NaSn_2 , NaSn ва ҳоказо. Баъзи металллар билан қаттиқ эритмалар ҳосил қилади.

Ишлатилиши. Металл натрий Na_2O_2 , NaNH_2 , NaCN олиши учун ва органик синтезда ишлатилади. Кўпинча натрий амальгамасидан қайтарувчи сифатида фойдаланилади. Ундан ташқари, титан, цирконий ва бошқа металлларни оксидлардан олишда натрий қўлланилади. Ядро энергетик установакаларда ҳам натрий ишлатилади.

Натрий бирикмалари. Натрий гидрид NaN натрийни водород атмосфера-сида қиздириш натижасида ҳосил бўлади. Унинг хоссалари LiH нинг хоссаларига ўхшайди. Сув таъсиридан парчланади.

Натрий ҳавода ёнганида асосан натрий пероксид Na_2O_2 (ва жуда оз миқдорда Na_2O ҳосил бўлади) Na_2O бавосита йўллар билан олинади:



Na_2O нинг ҳосил бўлиш иссиқлиги $99,4 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ га тенг.

Техникада натрийни ёндириб натрий пероксид олинади.

Натрий пероксид. Na_2O_2 кучли оксидловчилар қаторига киради. У сувда гидролизланади; унинг сувдаги эритмаси ишқорий реакцияга эга:



Одатда, Na_2O_2 турли материалларни оқартиришда қўлланилади, чунки юқоридаги гидролиз реакцияси натижасида ҳосил бўлган H_2O_2 буломларни оқартиради.

Натрий пероксид изоляцияланган противогаз ва сув ости кемаларида кислород манбаи сифатида ишлатилади, унинг бу хоссаси қуйидаги реакцияга асосланган:



Натрий гипероксид NaO_2 юқори (300 атм) босимда ва 500°C да кислород билан Na_2O_2 нинг ўзаро таъсиридан ҳосил бўлади; бу моддага сув таъсир эттирилса қуйидаги реакция боради:



Натрийнинг озон билан бирикмаси натрий озонид NaO_3 ҳам олинган. Бу модда жуда беқарор.

Натрий гидроксид NaOH — ўювчи натрий ёки каустик сода деб ҳам аталади. Оқ тусли қаттиқ модда.

Лабораторияда NaOH олиш учун натрий сувда эритилади.

Техникада NaOH қуйидаги икки усул билан олинади:

1) содани каустиклаш; 2) ош тузининг сувдаги эритмасини электролиз қилиш. Биринчи усулда содага оҳак таъсир эттирилади:



Иккинчи усулда эса реакция қуйидагича боради:

а) эритмада $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ (тула равишда).

Шунингдек, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (ёз даражада), б) тек юборилганда:



Катод фазада Na^+ ионлари OH^- ионлари билан бирикиб NaOH беради.

Катод ва анод фазалар бир-биридан асбест диафрагма орқали ажратилган бўлади. Шу сабабли анод фазада ҳосил бўлган хлор, катод фазада ҳосил бўладиган NaOH билан реакцияга кириша олмайди. Катод фазадаги эритма олиниб қиздирилади; аввал NaCl кристалланади; эритмада деярлик тоза NaOH қолади. Уни ош тузи кристалларидан ажратиб олиб, буғлатилади. Натижада қаттиқ NaOH ҳосил бўлади.

Химиявий тоза NaOH олиш учун уни этил спиртта эритиб қайта кристалланади (спиртта NaCl эримади).

NaOH 328°C суюқланади. Сувда яхши эрийди (20°C да 100g сувда 109 g NaOH , 100°C да эса 342 g эрийди). Натрий гидроксиднинг сувдаги эритмаси кучли ишқордир. Натрий гидроксид ўювчи натрий деб аталади. NaOH терини қуйдиради, кўзга тушса кўр қилади. У билан ишлашда виҳоятда эҳтиёт бўлиш лозим.

Натрий гидроксид совун тайёрлашда тўқимачилик ва кўпчилилик саноатида, органик моддалар олишда, нефтни тозалашда, вискоза усулида сунъий ипак ҳосил қилишда ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

Ош тузи NaCl — натрийнинг барча бирикмаларини олишда, хлорид кислота ишлаб чиқаришда жуда муҳим хом ашёдир. Унинг суюқланиш температураси 801°C , қайнаш температураси 1454°C , солиштирама оғирлиги $2,17\text{ g/cm}^3$. Ош тузининг сувда эрувчанлиги температура ўзгариши билан кам ўзгаради: 0°C да 100 g сувда $37,9\text{ g}$, 100° да эса $39,4\text{ g}$ NaCl эрийди.

Табиатда аниқ шаклланган куб кристаллар (тоштуз, галит) ҳолида учрайди. Кўпинча тоштузи ҳаво ранг тусли бўлади, чунки унинг таркибида металл натрий бўлиши мумкин.

Ош тузи баъзи жойларда табиий конлардан олинади.

Натрий сульфат, табиатда мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Глаубер тузи), тенардит Na_2SO_4 , глауберит Na_2SO_4 , CaSO_4 ва бошқа кўринишларда учрайди, шунингдек, денгиз сувида ҳам бўлади. Мирабилит уюмлари Қора Бўғоз-Голда учрайди. Натрий сульфат медицинада ва техникада шиша ишлаб чиқаришда ишлатилади.

216-§. Калий. Тартиб номери 19, атом оғирлиги 39,102, табиатда учрайдиган изотопларининг масса сонлари 39, 40 ва 41.

Калий, рубидий, цезий ва франций элементлари— калий группа-часини ташкил қилади. Бу элементлар химиявий хоссалари жиҳатидан натрийдан ва айниқса литийдан фарқ қилади. Бу хусусият уларнинг атом ва ион радиуслари катталигига ҳамда атом тузилишига боғлиқ.

Калийнинг Ер пўстлоғидаги оғирлик кларки (2,40%) натрийники (2,63%) га яқин бўлишига қарамай, табиатда калийнинг эрувчан бирикмалари анча кам учрайди. Масалан денгиз сувида атиги 0,04% калий тузлари бўлади, калий тузларининг кўпчилиги тунроқда ушланиб қолади ва тунроқдан ўсимликлар организмига ўтади. Калийнинг муҳим минераллари жумласига сильвин KCl , сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, карналит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каннит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, шенит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ва бошқалар киради.

Калий тузларининг катта уюмлари Германиянинг Стассфурт конларида, Франциянинг Эльзас конларида, СССР нинг Соликамск районида, ҚҚАССР нинг Тубе-гатаи конларида учрайди. Табиатда калийнинг асосий қисми силикатлар таркибида бўлади, масалан: ортоклаз $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ёки $(\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8])_n$, калийли слюда $\text{KA}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$. Калий ҳаёт учун зарур элемент бўлиб, ўсимликлар организмиде, айниқса шакарқамиш ва тамакида кўп бўлади.

Табиатда учрайдиган калий 93,08% ^{39}K дан, 6,91% ^{41}K дан ва 0,0119% ^{40}K дан иборат.

Олиниши. Калий ҳам, худди натрий каби, суюқлантирилган KCl ёки KOH ни электролиз қилиш йўли билан олинади.

Калий фторид билан кальций карбид орасидаги реакциядан ҳам калий ҳосил бўлади:



Хоссалари. Калий кумуш каби ялтироқ юмшоқ ва енгили металл.

Калий жуда актив металл ва кучли қайтарувчи. Агар калий сувга ташланса, реакция вақтида ажралиб чиққан водород ёниб кетади. Ҳавода калий жуда тез оксидланади, хлор ва фтор атмосфера-сида калий ўз-ўзидан ўт олади: суюқ бром ва калий орасидаги

реакция портлаш билан боради. Калий йод билан қиздирилганда бирикади. Калий водород, олтингугурт ва бошқа металллар билан осон реакцияга киришади, жуда кўп металллар билан интерметалл бирикмалар ҳосил қилади.

Калийга шуъла берилса, у ўзидан электронлар чиқаради. Шу сабабли калий фотоэлементлар тайёрлашда катта аҳамиятга эга. Калий берк идишда ёки керосин остида сақланади.

217- §. Калий бирикмалари. Калий гидрид КН. Калий водород атмосферасида 200 дан бошлаб ўзига водородни бириктириб КН ҳосил қилади. КН жуда актив, оқ кристалл модда, солиштирма оғирлиги 1,52 г/см³. Қиздирилганда водородга ва калийга парчланади. Ҳавода ёнади, сув билан шиддатли реакцияга киришади, кучли қайтарувчи. Калий гидридда ионли боғланиш устун туради: K^+H^- .

Калий кислород билан оксид — K_2O , пероксид — K_2O_2 ва гипероксид — KO_2 , озонид — KO_3 ҳосил қилади.

Калий ҳавода ёнганида K_2O_2 ва KO_2 ларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Калий оксид ҳам худди натрий оксид каби олинади. Калий қуруқ ҳавода ёнганида ҳам калий оксид ҳосил бўлади. Калий пероксид K_2O_2 ва калий гипероксид KO_2 сув ва кислоталар таъсиридан парчланади.

Калий озонид КОН га озон таъсир этганида ҳосил бўлади:



K_2O_2 , KO_2 ва айниқса KO_3 кучли оксидловчилардир.

Калий гидроксид КОН. Калий натрийга қараганда анча актив элемент. Калий сув билан жуда шиддатли реакцияга киришиб, водород ажратиб чиқаради ва калий гидроксид ҳосил бўлади:



КОН худди NaOH каби рангсиз кристалли модда; 410 °С да суюқланади; қиздирилганда парчаланмайди бугланади. Ҳаводан ўзига намни тортади. У, сувда жуда кўп иссиқлик чиқариш билан эрийди, энг кучли ишқор (0° да 100 г сувда 97 г, 100° да — 178 г КОН эрийди). КОН нинг эритмадаги диссоциация даражаси қарийиб 100% га етади. У ўювчи калий («ўювчи кали») деб юритилади.

КОН техникада KCl нинг сувдаги эритмасини электролиз қилиш йўли билан олинади. K_2CO_3 га оҳак таъсир этириб ҳам КОН олиш мумкин.

КОН очиқ ҳаводаги CO_2 билан тезда реакцияга киришиб K_2CO_3 га айланади. Шунинг учун у берк идишда сақланади.

КОН техникада совун тайёрлашда, лабораторияларда моддаларни қуритишда, каҷбонат ангидридни юттириш мақсадида гипслатилади. КОН метанолда ва этанолда яхши эрийди. Унинг спиртдаги эритмаси калийли щелок деб аталади.

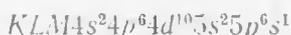
Калий тузлари KCl, KBr, KJ, KNO_3 , K_3PO_4 лар сувда яхши эрийди. Улар рангсиз, лекин алангани гунафша тусга бўйи.

Калийнинг фақат иккита тузи $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ва $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ сувда ёмон эрийди. Шунинг учун бу тузларнинг ҳосил бўлишига асосланиб, эритмада калий иони бор — йўқлиги аниқланади. Калий тузлари эритмалардан сувсиз ҳолатда кристалланади.

Калий тузлари медицинада ва қишлоқ хўжалигида катта аҳамиятга эга. KCl , KNO_3 , K_2SO_4 ва бошқалар — калийли ўғитлардир. Калий нитрат қора порох тайёрлашда ҳам ишлатилади (қора порохнинг таркиби 70% KNO_3 , 20% C ва 10% S дан иборат).

218-§. Рубидий ва цезий: Rb тартиб номери 37, атом оғирлиги 85, 48; табиий изотопининг масса сони 85 ва 87; электрон конфигурацияси $KLM4s^24p^65s^1$.

Cs, тартиб номери 55, атом оғирлиги 132, 905 табиий изотопининг масса сони 133; электрон конфигурацияси:

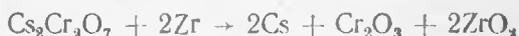


Табиатда учраши ва олинishi 1861 йилда Бунзен ва Кирхгофф Дюркгеймер минерал сувларни спектрал анализ қилиш натижасида рубидий ва цезийни кашф этдилар. Бунзен 1863 йилда рубидий гидротартратни ($\text{RbHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ни) кўмир билан қайтариб металл рубидий олди; металл цезий эса 1882 йилда суюқлантирилган цезий цианидни электролиз қилиш натижасида олинди.

Рубидий табиатда калийнинг йўлдоши ҳисобланади. Масалан, карналит таркибида 0,02% лепидолит таркибида эса ҳатто 5% гача рубидий учрайди. Рубидий табиатда кенг тарқалган. Турли тоғ жинслари, айниқса алюмосиликатлар таркибида рубидий бирикмалари учрайди; рубидий мустакил минераллар ҳосил қилмайди; рубидийнинг оғирлик кларки $3,1 \cdot 10^{-2}\%$ га тенг; яъни табиатда рубидийнинг умумий миқдори Ag, Au, Hg, Sn, Pb, As, Sb, Bi ва P ларникига қараганда анча кўп. Рубидий билан цезийнинг ион радиуси калийнинг ион радиусига яқин бўлганлиги учун, бу уч элементларнинг бирикмалари ўзаро изоморф бўлиши мумкин ($R_{\text{K}^+} = 1,33\text{Å}$, $R_{\text{Rb}^+} = 1,49\text{Å}$, $R_{\text{Cs}^+} = 1,65\text{Å}$). Табиатдаги рубидийнинг 72,15% и ^{85}Rb дан ва 27,85% и ^{87}Rb дан иборат.

Цезий рубидийга қараганда анча сийрак элемент: унинг Ер пустилоғидаги оғирлик кларки $7 \cdot 10^{-4}\%$ га тенг. Эльба оролидан топиладиган алюмосиликат поллукс $2\text{Cs}_2\text{O}2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ таркибида цезий учрайди. Ленидолитда ҳам процентнинг юздан бир улуши қадар цезий бўлади.

Рубидий ва цезий, худди бошқа ишқорий металллар каби, суюқлантирилган хлоридларни (RbCl ва CsCl ни) электролиз қилиш орқали олинади; бундан ташқари рубидий, рубидий гидроксидни водород оқимида магний билан қайтариш йўли билан ҳам ҳосил қилинади; цезий эса, цезий бихроматни юқори вакуумда цирконий билан қайтариб олинади:



Бундан фойдаланиб фотоэлементларнинг сирти цезий билан қопланади.

219- §. Рубидий ва цезий бирикмалари. Бу иккала элемент кислород билан Rb_2O_2 , Cs_2O_2 ва $RbO_2 \cdot CsO_2$ пероксидлар ҳосил қилади. Рубидий ва цезий гидроксидлар $RbOH$ 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 химияда цезий карбонатнинг бу хусусиятидан фойдаланиб, цезий бошқа ишқорий металллардан ажратилади. Рубидий ва цезий хлоридлар сувда яхши эрийди (20° да 100 г сувда $91,2$ г $RbCl$, 20° да 100 г сувда $185,7$ г $CsCl$ эрийди).

Рубидий хлорид худди $LiCl$ каби ош тузи структурасида кристалланади. Цезий хлорид эса ҳажмий марказлашган куб системада кристалланади: кристаллик катакнинг куб марказида цезий иони жойланади: кубнинг саккизта бурчагини хлор ионлари ишғол қилади.

Рубидий ва цезий сульфатлар сувда анчагина яхши эрувчан тузлардир. $10^\circ C$ да 100 г сувда $42,4$ г Rb_2SO_4 эриша, $0^\circ C$ да 100 г сувда 167 г Cs_2SO_4 эрийди. Цезий сульфат алюминий сульфат билан цезий сульфат аччиқ тош $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ҳосил қилади. Бу модда сувда ёмон эрийди. $0^\circ C$ да 100 г сувда $0,34$ г $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ эрийди. Унинг бу хоссасидан аналитик химияда фойдаланилади.

220- §. Мис группачаси элементлари. Бу группачага мис, кумуш ва олтин киради. Улар металл ҳолатда ва намоён қиладиган валентлиги билан ишқорий металлларга ўхшамайди. Мис группачаси элементлари асл металллар жумласига киради. 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: $^{64}_{29}Cu(T_{1/2} = 12,8 \text{ соат})$ $^{110}_{47}Ag(T_{1/2} = 253 \text{ кун})$, $^{186}_{79}Au(T_{1/2} = 2,7 \text{ кун})$ радиоактив индикаторлар сифатида ишлатилади.

Мис группачаси элементлари d -элементлар жумласига киради; Cu , Ag , Au атомларининг сиртқи қаватида биттадан d -электрон бўлади:

Cu	$Z = 29,$	$KLM4s'$
Ag	$Z = 47,$	$KLM4s^24p^64d^{10}5s'$
Au	$Z = 79,$	$KLMN5s^25p^65d^{10}6s'$

Кумуш атомининг радиуси мис ва олтин атомларининг радиусидан каттароқ:

$$R_{Cu} = 1,28\text{Å}; \quad R_{Ag} = 1,442\text{Å}; \quad R_{Au} = 1,440\text{Å}$$

Шунга кўра кумушнинг ионланиш потенциални мис ва олтинникига қараганда кичикроқ бўлади:

$$I_{\text{Cu}} = 7,72 \text{ эв}; \quad I_{\text{Ag}} = 7,52 \text{ эв}; \quad I_{\text{Au}} = 9,22 \text{ эв}.$$

Мис группачаси элементлари +1, +3 валентли бўлиши мумкин, чунки уларнинг атомлари фақат s-электроннинггина бермай, d-орбиталдаги электронлардан ҳам битта ёки иккитасини бера олади.

Мис группачаси элементларининг Ер қобиридаги оғирлик миқдори куйидагича:

Cu	Ag	Au
$1 \cdot 10^{-2} \%$	$6 \cdot 10^{-6} \%$	$6 \cdot 10^{-7} \%$

Мис, кумуш ва олтин кучсиз қайтарувчанлик хоссаларга эга бўлгани учун улар табиатда тугма ҳолатда ҳам учрайди. Мис билан кумуш, асосан, табиий бирикмалардан олинади.

Миснинг табиий бирикмалари қаторига: мис ялтироғи Cu_2S , мис колчедани CuFeS_2 (яъни холкопирит $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$), қизил мис рудаси Cu_2O (унинг номи куприт), малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азуриит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ лар киради. Кумуш, асосан, бошқа металллар (кўрғошин, рух, кадмий ва ҳоказолар) нинг сульфидли минераллари таркибида қўшимча сифатида учрайди. Кумушнинг мустақил минераллари Ag_2S (аргентит) билан AgCl (кумуш хлорид) дир. Кумуш қўшалок сульфидлар (масалан, $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ пираргирит) ҳолида учрайди.

Мис группачасида энг нодир металл — олтин тарқоқ металл бўлиб, асосан тугма ҳолда, баъзан бирикмалар, масалан, Au_2Te — калаверит ҳолида учрайди. Денгиз сувининг 1 м^3 да 10^{-3} мг га қадар олтин учрайди. Олтин Жанубий Африка, Канада, АКШ, Австралия, СССР да — Шарқий ва Жанубий Сибирда, Забайкалье, Якутия, Приморье, Красноярск, Қозоғистон ва Ўзбекистонда учрайди. Олтинли кумнинг 1 тоннасида 2 — 4 г олтин бўлади.

Мис, кумуш ва олтиннинг олиниши. Мис группачаси элементларининг иккитаси энг муҳим химиявий хоссасини айтиб ўта миз: 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 аҳамиятга эга.

Миснинг олиниши. Металлургияда мис олиш учун таркибида 3% га яқин мис бўлган сульфид рудалардан фойдаланилади. Аввал руда флотация йўли билан бойитилади. Сўнгра бойитилган руда куйдирилади. Бунинг натижасида рудадаги темир сульфидлар ёниб Fe_2O_3 ва SO_2 га айланади ва рудадаги миснинг нисбий миқдори ортади; бу вақтда икки суяқ қават ҳосил бўлади: устки қават шлак қават бўлиб, темир оксидлари ва бекорчи жинслардан иборат; пастки қават — штейн қават — асосан Cu_2S , FeS дан (ва мис рудасига аралашган Au , Ag , Se , Fe , Ni ва бошқалардан) иборат. Суяқ штейн махсус конверторга киритилади. Штейнга босим остидаги ҳаво юбориб, куйдириб оксидлантирилади. Штейннинг ёнишидан ҳосил бўлган темир оксид конвертордаги SiO_2 билан ре-

акцияга киришиб шлакга айланади. Мис рудасининг оксидланган қисми оксидланмай қолган қисми билан реакцияга киришиб, таркибиде 95 — 98% Cu бўлган хомаки мисга айланади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган SO_2 сульфат кислота ишлаб чиқариш учун ишлатилади; шлакдан турли мақсадлар учун фойдаланилади. Хомаки мис махсус электролитик ваннада рафинация қилинади. Хомаки мисдан қуйилган йўгон электродлар ваннада анод вазифасини ўтади. Юпқа тоза мис пластинкалар эса катод сифатида ишлатилади.

Иккала электрод мис сульфат эритмаси солинган ваннага туширилади. Электродларга паст кучланишли (0,4 вольтга яқин) ўзгармас ток юборилади. Бу вақтда анод вазифасидаги хомаки мис эритмага ўтади, катодда эса тоза мис ажралиб чиқади:



Хомаки мисдаги қўшимча металллар (олтин, кумуш, мишьяк, сурма, селен, теллур ва ҳоказолар) анодда эримади. Улар балчиққа ўхшаб ванна тубига чуқади. Бу балчиқ қайта ишланиб, асл металллар, сурма, селен ва бошқа моддалар олинади.

Хомаки мисни ҳаво оқимида алангалаш усулида ҳам тозалаш мумкин. Бу процессда хомаки мисдаги темир, кобальт, рух ва қисман никель шлакка айланади, миснинг миқдори 99,7% гача ортади.

Мис гидрометаллургия усулида ҳам олинади. Бунинг учун мис рудаси суялтирилган H_2SO_4 ёки NH_4OH эритмаларда эритилади. Натижада мис Cu^{2+} ёки $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ионлари ҳолида эритмага ўтади. Ҳосил бўлган эритмага темир тушириб мис олинади ёки эритмани электролиз қилиш орқали мис ҳосил қилинади.

Кумушнинг олиниши. Кумуш кўрғошин — кумуш рудаларидан кўрғошин билан бирга ҳосил бўлади. Саноатда олинadиган кумушнинг асосий қисми (80% и) полиметалл рудаларни қайта ишлан натижасида тайёрланади.

Кумушнинг кўрғошиндан ажратишнинг бир неча усули мавжуд:

1) булардан энг оддийси кумушга бой хомаки кўрғошинни усти очиқ ваннада оксидланга асосланади. Бу процессда кўрғошин PbO ҳолида суяқ қотишма бетига қалқиб чиқади; кумуш эса оксидланмай металл ҳолида қолади;

2) кумушни оз бўлган хомаки кўрғошиндан кумуш ажратиш олиш учун Паркес методи қўлланилади. Кумушни оз хомаки кўрғошин руҳининг суяқланиш температурасига қадар қиздирилади. Сўнгра ана шу суяқ массага рух қўшилади. Кумуш руҳда кўрғошиндагига қараганда яхшироқ эрийди. Ўзида кумушни эритган рух суяқ масса сиртига кўпик ҳолида чиқади; температура пасайганида биринчи навбатда рух қотади; уни суяқ массадан ажратиш олгандан кейин, рух — кумуш қотишма алоҳида идишда қиздирилиб, рух буглантирилади. Кумуш бугланмайди. Кумушда қўшимча сифатида қолган кўрғошин биринчи усулда кўра ажратилади;

3) Паттинсон методига мувофиқ, кумуш — қўрғошин аралашма-
си аста-секин совитилади; биринчи навбатда соф қўрғошин (326°C да)
кристалланади; у суюқ массада ажратилади; қўрғошиндан кейин
(303°C да) таркибда 2,6% кумуш ва 97,4% қўрғошин бўлган эв-
тектик қотишма кристалланади. Бу қотишмадан қўрғошинни йўқо-
тиш учун яна оксидлаш методидан фойдаланилади;

4) сульфидли (масалан, мис сульфид) рудалардан кумуш ажра-
тиб олишда натрий цианиднинг кумуш билан комплекс бирикма
ҳосил қилиш қобилятидан фойдаланилади:



Эритма орқали ҳаво юбориб реакция мувозанатини ўннга суриш
билан маҳсулот унути оширилади; бунда Na_2S оксидланиб Na_2SO_3 ,
 Na_2SO_4 ва NaSCN га айланади. Сўнгра эритмага рух таёкча соли-
ниб хомаки кумуш ҳосил қилинади:



5) металл кумуш симобда эриб, амальгама ҳосил қилишидан ҳам
кумуш олишда фойдаланилади.

Олтиннинг олиниши. 1. Таркибда олтин бўлган қумлар-
дан олтин олишда қумни ювиш усули қадимдан қўлланилиб
келган. Олтин аралашган қум ювилганида, солиштирма оғирлиги
кичик модда — қум аввал ювилиб кетади, қолган қумда олтиннинг
нисбий миқдори ортиб боради.

2. Симобнинг олтинни эритиб амальгама ҳосил қилишидан фой-
даланилади. Таркибда олтин бўлган руда симоб билан аралашти-
рилганда симоб фақат олтинни ютади; ҳосил бўлган амальгамадан
симобни ҳайдаб тоза олтин олинади.

3. Олтин калий ёки натрий цианид эритмасида (ҳаво иштироки-
да) эриб, комплекс бирикма ҳосил қилади (Багратион усули):



Агар ҳосил бўлган комплекс бирикмага рух таъсир эттирилса, ол-
тин қайтагилади:



Бу реакциялар натижасида ҳосил қилинган хомаки олтин электр-
олитик усулда рафинация қилинади. Электролитик ванна тубига
чўқадиган балчиқдан платина группаси металлари олинади.

Мис группачаси элементларининг хоссалари.
Мис, кумуш ва олтин оғир металллар жумласига киради. Олтин ку-
мушга қараганда қарийб икки марта оғир; кумуш ўзининг солиш-
тирма оғирлиги жиҳатидан мисдан еил фарқ қилади. Мис электр
ўтказувчанлиги жиҳатидан олтинга яқин туради, лекин кумушнинг
электр ўтказувчанлиги энг юқори.

Мис группачаси элементлари ўзига хос металл ялтироқликка эга.
Кумуш оқ, мис оч пушти, олтин сариқ тусли бўлади, умуман, ме-
таллнинг ранги унинг таркибдаги d-электронларининг металл бог-

ланишда иштирок этишидан келиб чиқади. Улар ёқлари марказлашган куб шаклида кристаллланади (координацион сона 12 га тенг),

Мис группачаси элементларининг пластиклик хоссалари ниҳоятда кучли ифодаланган; масалан, олтиндан 10^{-4} ми қалинликдаги зарлар тайёрлаш мумкин,

Мис, кумуш, олтин химиявий жиҳатдан у қадар актив эмас: уларнинг химиявий активлиги Cu-Ag-Au қаторида чапдан ўнгга те-мон камайиб боради. Булар ичида энг ноасл металл мис бўлиб, у ҳам металлларнинг кучланишлари қаторида водороддан кейин туради.

Одатдаги температурада мис, кумуш ва олтин қуруқ ҳавода ўзгармайди. Мис 375°C гача қиздирилса, оксидланиб CuO га айланади; 375°C дан юқорида Cu_2O ҳосил бўлади. Нам ҳавода миснинг сирти кукаради, чунки $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ҳосил бўлади.

Кумуш ва олтинга хатто юқори температурада ҳам кислород таъсир этмайди.

Одатдаги температурада мис, кумуш ва олтинга галогенлар таъсир этмайди. Лекин нам ҳавода мис фтор, бром ва хлор таъсиринда оксидланиб CuF_2 , CuBr_2 ва CuCl_2 га айланади. Яхлит мис парчаси хлор атмосферасида қиздирилса ёнади. Кумуш ҳам қиздирилганда хлор билан реакцияга киришади, лекин бунда ёниш процесси суст боради. Олтин фақат қуқун ҳолида хлор билан қиздирилганда реакцияга киришади.

Мис группачаси элементлари олтингурут билан бирикшига мойил металллардир. Масалан, мис олтингурут бугида ёниб Cu_2S ҳосил қилади. Кумуш сирти H_2S —ли ҳавода Ag_2S қавати билан қонланади.

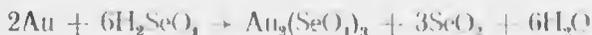
Мис группачаси элементлари одатдаги температурада водород, углерод ва азот билан безосита реакцияга киришмайди. Лекин юқори температурада мис углерод билан бирикиб Cu_2C —мис карбид ҳосил қилади. Бу металллар қуқун ҳолидаги фосфор билан қиздирилганда фосфидлар ҳосил қилади. Мис ва кумуш концентрланган H_2SO_4 да ва ўрта даражада суюлтирилган, шунингдек концентрланган HNO_3 да эрийди:



Олтин бу кислоталарда эримайди. У зар сувида эрийди ва реакция натижасида $\text{H[AuCl}_4]$ ҳосил бўлади:



Олтин селенат кислотида ҳам эрийди:



ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ VIII ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

221-§. Умумий характеристикаси. Бу группанинг асосий группачасини инерт газлар—гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe ва радон Rn ташкил этади. 1962 йилга қадар инерт газларнинг атомлари бошқа элементларнинг атомлари билан барқарор молекулалар ҳосил қила олмайди деб келинган. Ҳозирги вақтда бу фикр рад этилди, чунки Kr, Xe ва Rn лардан ҳар бирининг ўнтадан ортиқ бирикмалари, масалан, ксенон гексафторид XeF_6 , ксенон тетрафторид XeF_4 , ксенон дифторид XeF_2 , ксенонат кислота $Xe(OH)_6$, ксенон тетраоксид XeO_4 олинган. Ксенон тетраоксид қаттиқ ҳолатда 0° дан юқорида парчаланаяди, лекин буғ ҳолатида $18-20^\circ$ да ҳам барқарор.

VIII группанинг қўшимча группачасида 9 та элемент бўлиб, улар икки туркумга бўлинади: темир Fe, кобальт Co ва никель Ni—темир туркумини, рутений Ru, родий Rh ва палладий Pd, осмий Os, ирридий Ir ва платина Pt—*платина металллар* туркумини ташкил қилади. Бу элементларнинг оксидланиш даражаси, умуман айтганда, +2 дан +8 гача бўлиши мумкин. Темир, кобальт ва никелнинг оксидланиш даражаси +2 ва +3 бўлиб, Fe—Co—Ni қаторида чандан ўнгга тамон +3 даражасининг мустаҳкамлиги пасаяди. Fe^{2+} дан Ni^{2+} га ўтганда ион радиуси бир оз бўлсада кичиклашади; шунга кўра Ni (OH)₂ нинг асослик хоссаси Fe (OH)₂ никига қараганда кучсиздир. Fe (OH)₂ нинг ўзи эса ўртача кучли асос. Fe (OH)₃, Co (OH)₃ ва Ni (OH)₃ лар амфотер хоссаларга эга бўлган жуда кучсиз асослардир.

$Fe^{+II}—Co^{+II}—Ni^{+II}$ қаторида чандан ўнгга ўтган сари мувофиқ бирикмаларнинг қайтарувчилик хоссалари камаяди.

$Fe^{+III}—Co^{+III}—Ni^{+III}$ қаторида эса—чандан ўнгга ўтиш билан мувофиқ бирикмаларнинг оксидловчилик хоссалари кучаяди.

Темир яна +6 га тенг оксидланиш даражасига ҳам эриша олади; бу даражага мувофиқ келадиган бирикмалар учун H_2FeO_4 мисол бўла олади. Бу кислота беқарор бўлиб, унинг бир қанча тузлари олинган. H_2FeO_4 ҳам, унинг тузлари ҳам жуда кучли оксидловчилардир. Демак, Fe^{+III} дан Fe^{+VI} га ўтганда, мувофиқ бирикмаларнинг оксидловчилик хоссалари кескин ортади. Платина группачасидаги металлларнинг оксидланиш даражаси темир группачасидаги элементларникидан ортиқроқ бўлади. Масалан, платинанинг оксидланиш даражаси +2 ва +4. Икки зарядли платина иони Pt^{2+} нинг радиуси катта бўлгани учун унинг гидроксиди Pt (OH)₂ фақат асос хоссалар намоён қилади, лекин Pt (OH)₄ амфотер модда.

Фақат рутений ва осмийнинг оксидланиш даражаси (RuO_4 , OsO_4 ва OsF_8 бирикмаларида) саккизга тенг. Бу элементларнинг саккиз

валентли ҳолатига мувофиқ келадиган асос ва кислотаси маълум эмас; RuO_4 ва OsO_4 эса координацион тўйинган бирикмалардир.

$H_2TaO_4—H_2WO_4—HReO_4—OsO_4$ қаторини кўздан кечириш билан биз Ta, W, Re, Os—ларнинг координацион сони 4 га тенг эканлигини кўрамиз; шунга кўра RuO_4 да Ru нинг координацион тўйинганига ишонч ҳосил қиламиз.

Энди VIII гуруҳда узаро вертикал ҳолатда турадиган элементларни кўздан кечирамиз.

Fe—Ru—Os элементларининг $(n-1)$ *d*-погончасида 6 тадди *d*-электрон бўлади. Уларнинг икkitаси узаро жуфтлашади ва тўрттаси якка-якка қолади. Темир ўз бирикмаларида +2, +3 камдан кам +6 валентли бўлиб, рутений ва осмий +2, +3, +4, +6 ва +8 валентли бўла олади, Fe—Ru—Os қаторида чапдан ўнгга томон юқори валентли ҳолатнинг барқарорлиги ортади.

Масалан, $Fe^{+VI}—Ru^{+VI}—Os^{+VI}$ қаторни олсак, унда чапдан ўнгга томон мувофиқ бирикмаларнинг оксидловчилик хусусиятлари камайиб боради; чунончи, K_2FeO_4 ниҳоятда кучли оксидловчи (олти валентли темир уч валентли ҳолатга ўтиш учунингилали).

K_2RuO_4 осонлик билан оксидланиб, RuO_4 га айланади. Яна шунинг айтиб утамизки, формуласи FeO_4 бўлган модда бутунлай мавжуд эмас:

RuO_4 мавжуд, лекин қиздирилганда парчаланadi: OsO_4 ни эса бемалол қиздириб қайнатиш мумкин.

Co—Rh—Ir қаторини ҳам қараб чиқайлик. Бу элементлар атомларининг $(n-1)$ *d*-погончаларида *d*-электрон сони 7 га тенг бўлиб, бу етти электроннинг учтаси учта тоқ ва тўрттаси иккита жуфт электронлардир. Шунга кўра $(n-1)$ *d*-погонча Fe—Ru—Os қаторидагига қараганда анча мустаҳкам вазиятни эгаллайди. Кобальт ўзининг кўп бирикмаларида икки валентли бўлади; фақат комплекс бирикмаларда уч валентли бўлади. Родийнинг энг кўп намоён қиладиган валентлиги +3 га тенг, иридий ўз бирикмаларида +3 +4 валентли бўлади; у фақат бир неча бирикмалардагина олти валентлидир.

Никель—палладий—платина қаторидаги элементлар атомларининг $(n-1)$ *d*-погончаларида *d*-электронлар сони 8 га етиб электронларнинг жуфтлануви янада кучаяди, погонча барқарорлашади.

Никель асосан икки валентли бўлади, у камдан-кам ҳолларда +3 ва +4 валентли бўлади. Палладий асосан +2 ва қисман +4, платина асосан +4 ва қисман +2 валентли бўлади. Платинанинг +6 га тенг валентлик намоён қиладиган бирикмалари ниҳоятда беқарордир.

222-§. VIII гуруҳнинг асосий группача элементлари. Даврий системанинг VIII гуруҳи асосий группачасига гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe ва родон Rn элементлари киради. Булар газсимон элементлар бўлиб, уларнинг номлари хоссаларининг ёки табиатда тарқалишининг, подирлигини ифодаловчи грекча сўзлар:

дан олинган: чунончи: гелий—қуёш, неон—янги, аргон—ялқов, криптон—яширин, ксенон—бегона ва радон—шуъла сочиш еўзларидан келиб чиққан. Олтига инерт газнинг бештаси (He, Ne, Ar, Kr, Xe) 1894—1898 йиллар мобайлида ҳаво азотининг солиштирма сўрлигини текшириш натижасида кашф этилган (гелийнинг спектри 1868 йилдаёқ маълум эди).

Олтинчи газ—радон эса 1900 йилда радноактив ҳодисаларни текшириш натижасида кашф этилди. Лекин шуни айтиб ўтиш керакки, инерт газларнинг мавжудлигини 1884 йилдаёқ рус олими Н. А. Морозов олдидан айтган эди.

Олтига инерт газ даврий системда I, II, III, IV, V ва VI даврларининг энг схирига жойлашади. Бу элементлар атомларининг ташқи электрон қавати тугалланган бўлиб, 8 электрондан (иккита s-ва олтига p-электрондан) тузилган: гелийнинг ташқи қаватида фақат иккита (иккита s) электрон, қолганларида эса 8 тадан электрон бор.

Табиатда тарқалганлиги. а) Инерт газларнинг олтитаси ҳам ҳавода учрайди. Улар ҳаммаси бўлиб, ҳамм жиҳатидан ҳавонинг 1% ини ташкил қилади: шу жумладан:

Гелий 0,00046%, неон 0,00161%, аргон 0,9325%, криптон 0,000108%, ксенон 0,000008%, радон $5 \cdot 10^{-18}$ %.

б) табиий газлар таркибида 7—10% гача гелий бўлади. Масалан, АҚШ да табиий газдан йилига 100000 м³ дан кўп гелий олинади.

в) гелий баъзи подвр радиоактив минералларда уран қаторининг энг охириги парчаланиш маҳсулоти сифатида учрайди (масалан, клевет, монацит ва ториянит минералларида). Бу минералларда гелий минерал магзига сингиб кетган бўлиб, 1000°—1200° қиздирилгандагина минералдан ажралиб чиқади.

Чунончи: 1 кг клеветдан 7—8 л He, 1 кг монацитдан 1—2 л He, 1 кг тариянитдан 8—10 л He олиш мумкин.

Гелий қуёш атмосферасида водороддан ҳосил бўлади.

Олинishi. Гелийни табиий газлардан ва радиоактив минераллардан олиш билан бир қаторда, инерт газларининг ҳаводан олиниши ҳам катта аҳамиятга эгадир.

Инерт газларни техника масштабида олиш учун суюқ ҳавони фракцион ҳайдашдан фойдаланилади. Ҳавонинг барча таркиб қисмлари ўзининг қайнаш температурасига қариб дастлаб уч фракцияга ажратилади: I фракцияга гелий, неон ва N₂ (қайнаш температуралари: He ники—269°, Ne ники—246° ва N₂ ники—196°С) киради.

II фракцияга N₂, Ar ва O₂ (қайнаш температуралари Ar ники—186; O₂ ники—183°) киради.

III фракцияга O₂, Kr ва Xe киради (қайнаш температуралари: Kr ники—153°, ва Xe ники—108°С).

Сўнгра бу фракцияларнинг ҳар қайсиси алоҳида йўл билан ишланади.

Биринчи фракциядаги азотдан физикавий йўллар билан гелий ва неонни ажратиш олиш мумкин. Масалан, актив қўмирда 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 бўйсунди: қайси газ осон суюқланса (яъни унинг қайнаш температураси қанчалик юқори бўлса), у кўмирга шунчалик кўп ютилади. Масалан, паст босимда He ва Ne актив кўмирга ютилмайди, бошқалари ютилади.

Аргон иккинчи фракциядан олинади. Аввало, бу фракцияни ректификация қилиш йўли билан аралашмада аргоннинг нисбий миқдори оширилади; бундай аралашма таркибиде тахминан 50% O₂ ва 50% (Ng + Ar) бўлади. Иккинчи марта ректификация қилиш йўли билан аралашмадан азот чиқариб юборилади; ксилород эса олтингурут ёки водород билан бириктирилади. Ана шу йўл билан олинган аргоннинг тозаллиги тахминан 99% бўлади ва у «техник тоза аргон» деб идишларга жойланади.

Криптон ва ксенон учинчи фракциядан олинади. Махсус тозалаш усулларидан фойдаланиб, аввал аралашма таркибини 50% O₂ ва 50% (Kг + Xe) га келтирилади. Яна бошқа физикавий ва химиявий тозалаш методларидан фойдаланиб, қолган ксилород ва бошқа қўшимча газларни йўқотиш мумкин. Шундай қилиб, криптон ва ксенондан иборат аралашма олинади; бу аралашма криптон ва ксенонга ажратилмаган ҳолда лампа саноатида ишлатилиши мумкин.

223-§. Ксенон Хе. Тартиб номери 54; атом оғирлиги 131,30.

Электрон конфигурацияси $KL 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$. Табиий ксенон 9 та барқарор изотопдан иборат. Унинг сунъий изотоплари ичида ¹³⁶Xe иссиқ нейтронларни кучли ютиши билан характерланади. Ксенон саноатда суюқ ҳаводан олинади. Ксеоннинг атом радиуси 2,18 Å, ионланиш потенциали $I_1 = 12,13 \text{ эв.}$; қайнаш температураси — 108°C, қотиш температураси — 112 С. Бир литр сувда 0° да 500 мл ксенон эрийди.

Ксенон бирикмалари. Ксенон бирикмалари 1962 йилдан бошлаб анча тўла ўрганилди.

Ксилород O₂ платина гексафторид билан одатдаги температурада реакцияга киришиб, [O₂⁺][PtF₆⁻] таркибли қовоқ ранг кристалл ҳосил қилиш очилганидан кейин, 1962 йилда Бартлетт ксилород молекуласи O₂ нинг ионланиш потенциали (12,2 эв.) ксенон атоми Хе нинг ионланиш потенциалига (12,13 эв. га) яқин эканлигига асосланиб, ксенон ҳам PtF₆ билан химиявий бирикма ҳосил қилиши керак, деган мулоҳазага келди. Бартлетт Хе билан PtF₆ дан қизил тусли кристалл модда ХеPtF₆ олиб, ўз тахминининг тўғрилигини исботлади. Шундан бошлаб ксеоннинг химияси тез ривож топди.

Ксенон фақат фтор билан бевосита бирикади ва бунинг натижасида унинг барқарор бирикмалари ҳосил бўлади. Бу бирикмаларда ксеоннинг оксидланиш даражалари 2 дан 8 гача боради. Қуйидаги жадвалда ксеон бирикмаларининг баъзи хоссалари келтирилган.

Ксенон бирикмалари

Формуласи	Агрегат ҳолати ва ранги	Суюқланиш температураси, °C	Тузиллиши	Барқарорлиги
XeF_2	Рангсиз кристалл	140°C	Чизиқли	Гидролизга учрайди, суюқ HF да яхши эрийди
$\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3$	Сариқ тусли қаттиқ модда	63°C	—	—
XeF_4	Рангсиз кристалл	114°C	Текис	Барқарор модда
XeOF_2	Рангсиз кристалл	90°C	—	У қадар барқарор эмас
XeF_6	Рангсиз кристалл	47,7°C	Октаэдр	Барқарор
CsXeF_7	Рангсиз қаттиқ модда	—	—	50°C дан юқориде парчаланаяди
CsXeF_8	Сариқ тусли қаттиқ модда	—	—	400°C га қадар барқарор
XeOF_4	Рангсиз суюқлик	-28°C	Квадрат пирамида	Барқарор
XeO_3	Рангсиз кристалл	—	Тригональ пирамида	Портланувчан
XeO_4	Рангсиз газ	—	Тетраэдр	Портланувчан
Me_4XeO_6	Рангсиз туз	—	Октаэдр	Барқарор

Ксенон (II)-фторид барқарор модда; ксенон билан фтор аралашмасини қиздирилса (ёки аралашмадан электр токи ўтказилса) ксенон (II)-фторид ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган XeF_2 ни реакциядан муҳитдан чиқариш керак, акс ҳолда XeF_2 билан F_2 бирикиб XeF_4 ҳосил бўлиб қолади.

XeF_4 114°C да сезиларли даражада парчаланмай суюқланидиган қаттиқ учувчан модда; XeF_4 олиш учун Xe билан F_2 аралашмасини 6 атм. босим ва 400°C да бир неча соат иситиш керак.

XeF_6 ҳосил қилиш учун анча катта босим (50 — 200 атм) ва юқори температура (200 — 700°C) талаб қилинади.

XeF_6 рангсиз қаттиқ модда, 47,7°C дан юқори температурада саргая бошлайди, 47,7° да суюқланиб сариқ тусли суюқликка айланади. XeF_6 нинг сувда гидролизланиши натижасида XeOF_4 ҳосил бўлади. Гидролиз янада давом эттирилса, ксенон (VI)-оксид XeO_3 ҳосил бўлади. XeO_3 — портланувчан, рангсиз кристалл модда.

XeO_3 металл гидроксидлар билан реакцияга киришиб ксенатлар ҳосил қилади; масалан:



Ксенатлар кўп хоссалари жиҳатидан сульфатларга ўхшайди. Масалан, BaXeO_4 худди BaSO_4 каби сувда ёмон эрийди.

Олти валентли ксенон бирикмалари кучли оксидловчилар жумласига киради. Лекин жуда кучли оксидловчилар таъсирида олти валентли ксенон бирикмалари саккиз валентли ксенон бирикмаларига айланади, масалан:



Na_4XeO_6 — натрий перксенат дейилади. Олти валентли ксенон тузлари аста-секин парчаланиб ксенонга ва перксенатларга ажралади (диспропорция):



224- §. Даврий система VIII группасининг қўшимча группача элементлари. Даврий системанинг бу группчасига темир, кобальт ва никель ҳамда платин металлар киради. Булар катта амалий аҳамиятга эга бўлган оғир металлар бўлиб, оралиқ металлар жумласига киради.

Темир группачаси элементларнинг электрон конфигурацияси қуйидагича:



Бу элементларнинг атом оғирликлари, табиий барқарор изотоплари, уларнинг нисбий миқдори, Ер пўстлогиди тарқалганлиги, ионланиш энергияси, суюқланиш температураси ва бошқа константалари қуйидаги 32-жадвалда келтирилган.

32-жадвал

Темир группачаси элементларининг физикавий константалари

Хоссалари	Элемент		
	Fe	Co	Ni
Атом оғирлиги	55,847	58,9332	58,713
Ер пўстлогиди оғирлик проценти	5,10	0,004	$8 \cdot 10^{-3}$
Атом радиуси, Å билан	1,26	1,25	1,24
Ионланиш энергияси J_1 (эв. ҳисобида)	7,87	7,86	7,64
Э^{2+} ионининг радиуси, Å лар ҳисобида	0,80	0,80	0,79
Э^{3+} ионининг радиуси	0,73	0,72	—
Суюқланиш температураси	1539°C	1495°C	1453°C
Нормал электрод потенциаллари E^0	-0,441 e	-0,277 e	-0,25 e
Табиий барқарор изотоплари ва уларнинг нисбий оғирлик проценти	(Fe/Fe ²⁺) 54 (5,84%) 56 (91,68%) 57 (2,17%) 58 (0,31%)	(Co/Co ²⁺) 59 (100%)	(Ni/Ni ²⁺) 58 (67,76%) 60 (26,16%) 61 (1,25%) 62 (3,66%) 64 (1,16%)
Солиштирма оғирлиги	7,86	8,76	8,90

Табиатда темирнинг тўртта, кобальтнинг битта ва никелнинг бешта барқарор изотопи борлиги жадвалдан кўриниб турибди. Кобальт даврий системанинг тоқ номерли ($Z = 27$) элементи бўлгани учун унинг фақат битта барқарор изотопи бор.

Темир, кобальт ва никелнинг радиоактив изотопларидан ^{60}Co алоҳида аҳамиятга эга. Унинг ярим емирилиш даври 5 йил. Бу изотоп узидан γ -нурлар чиқаради. Шунинг учун металлларнинг γ -дефектаскопиясида (яъни қалин металл қаватини текширишда) ва медицинада ёмон шишларни даволашда ишлатилади.

Бундан ташқари темирнинг радиоактив изотопи ^{55}Fe (ярим емирилиш даври 45,1 кун) домна процессида, машина деталларининг еийлишини текширишда ишлатилади.

Темир, кобальт ва никель бир-бирига жуда ўхшаш элементлардир. Уларнинг учаласи ҳам кул ранг металл бўлиб, рангдор нонли бирикмалар ҳосил қилади. Уларнинг кислотадан билан ҳосил қилган бирикмаларининг барқарорлиги $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$ қаторида чапдан ўнгга томон бир оз камайиб боради. Буларнинг учаласи ҳам олтин-гугурт билан барқарор бирикмалар ҳосил қилади. Уларнинг турли комплекслари маълум.

$\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$ қаторида чапдан ўнгга ўтганда $3d$ орбиталл электронлар билан тўлиб борган сари d -электронлар кўпроқ жуфтлашади (Fe да 1 жуфт, кобальтда 2 жуфт ва никелда уч жуфт); шунга кўра элементнинг оксидланиш даражаси $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$ қаторида камайди: темирда оксидланиш даражасининг максимал қиймати $+6$ га етади; кобальтда фақат $+3$ га қадар, никелда асосан $+2$ (ва баъзан $+3$) га қадар бўлади. Co ва Ni нинг $+4$ валентли ҳолатлари ниҳоятда беқарор. Комплекс бирикмаларда бу элементларнинг координация сонлари 4 ва 6 га тенгдир.

Бу элементларнинг нормаль электрод потенциалларининг манфий қийматлари темирдан никелга ўтганда камайди.
 Fe^{2+} ва Fe^{3+} ; Co^{2+} ; ва Co^{3+} ; Ni^{2+} ва Ni^{3+} жуфтларининг нормал оксидланиш потенциаллари мусбат қийматларга эга:

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,78 \text{ в};$$

$$E^0_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = +1,81 \text{ в}; \quad E^0_{\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}} = +1,20 \text{ в}.$$

Шунга кўра Fe(II) -бирикмалари осонлик билан Fe(III) -бирикмаларига ўтади. Ni(II) -бирикмалар фақат кучли оксидловчилар таъсиридагина Ni(III) -бирикмаларга айланади; кобальт асосан комплексларда $+3$ га тенг оксидланиш даража нямён қилади.

225- §. Fe, Co ва Ni гидридлари, оксидлари ва гидроксидлари.

Суюқ ва қиздирилган темир, кобальт ва никелда водород эрийди. Унинг эрувчанлиги температура ўзгариши билан кескин ўзгаради. Темир, кобальт ва никелда эриган водороднинг борлиги бу металлларнинг механикавий хоссаларига салбий таъсир кўрсатади.

FeH_2 ва FeH_3 таркибли беқарор гидридлар FeCl_3 ва FeCl_2 ларнинг эфирдаги эритмаларига фенил магний бромид таъсир эттичиб

олинган. Кобальт ва никель гидридлари CoH_2 ва NiH_2 ҳам худди шундай ҳосил қилинган.

Темир FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 оксидлар ҳосил қилади. Одатдаги шартда Fe_2O_3 ниҳоятда барқарор модда, қиздирилганда Fe_3O_4 га, юқори температурада FeO га айланади.

Кобальт ва никелнинг кислород билан оксидланиш тезлиги темирникидан кичик, улар ёнғинда CoO ва NiO ҳосил бўлади. Кобальтнинг CoO , Co_2O_3 , CoO_2 , Co_3O_4 оксидлари маълум, булардан энг барқарор CoO дир.

Никелнинг ҳам худди кобальт оксидлари каби оксидлари бор. Ni_2O_3 ни $300 - 400^\circ\text{C}$ га қадар қиздирилганда парчаланиб аввал Ni_3O_4 га сўнгра NiO га айланади. Ni_2O_3 ва Ni(OH)_3 кучли оксидловчи бўлганлиги учун ишқорли аккумуляторларда ишлатилади. Аккумуляторга ток берилганида унинг анодида Ni(OH)_3 ҳосил бўлади; аккумулятор ишлаган вақтида Ni(OH)_3 қайтарилиб Ni(OH)_2 га айланади: $2\text{Ni(OH)}_3 + \text{Fe} \rightleftharpoons 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Fe(OH)}_2$

Аккумулятор зарядланаётганида бу реакция тескари йўналишда солади.

Бу аккумуляторда манфий электрод сифатида пресланган темир кукуни, мусбат электрод сифатида эса никель гидроксид хизмат қилади; электролит сифатида KOH нинг 30% ли эритмаси олинади. Бу аккумулятор қўроғинли аккумулятордан анча енгил ва чидамдир.

Темир, никель ва кобальт оксидларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари қуйидаги қийматларга эга:

$$\Delta H_{\text{FeO}} = -63,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}; \quad \Delta H_{\text{CoO}} = -57,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}};$$

$$\Delta H_{\text{NiO}} = -58,4 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}; \quad \Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -196,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}};$$

$$\Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = -266,9 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}; \quad \Delta H_{\text{Co}_3\text{O}_4} = -204 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}};$$

Темир, кобальт ва никель оксидлар водород таъсирида қайтарилиб металлларга айланади.

Fe , Co ва Ni нинг Me(OH)_2 ва Me(OH)_3 таркибли гидроксидлари ўша металлнинг тузлари эритмасига ишқорлар ва оксидловчилар таъсирдан ҳосил бўлади, масалан:



Темир, кобальт ва никель гидроксидлар сувда эримайди; буларнинг ҳар қайсиси ўзига хос ранга эга, баъзилари асос, баъзилари амфотер хоссалар намён қилади; масалан: Fe(OH)_2 — рангсиз модда бўлиб, асос хусусиятига эга; Co(OH)_2 — пушти рангли амфотер модда;

Ni(OH)_2 — яшил тусли амфотер модда; Co(OH)_3 ва Ni(OH)_3 лар қора тусли асос хоссали моддалардир.

Олти валентли темир гидроксид H_2FeO_4 (феррат кислота) эркин ҳолда олинмаган, лекин унинг тузлари (K_2FeO_4 , BaFeO_4 ва ҳоказолар) олинган.

226- §. Темир, кобальт ва никель галогенидлар. Бу элементлар қиздирилганда (сув буги иштирокида) галогенлар билан осон бирикеди. Кобальт ва никель барча галогенлар билан Co(II) - ва Ni(II) галогенидлар ҳосил қилади; кобальт фтор билан фторид CoF_2 ҳам ҳосил қилади.

Темир FeGe_2 ва FeGe_3 галогенидлар беради (фақат FeJ_2 беқарор модда).

Темир, кобальт ва никель галогенидлар учувчан моддалардир. Улар сув билан кристалгидратлар ҳосил қилади (масалан, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Қуйидаги жадвалда темир, кобальт ва никель галогенидларининг формулалари, солиштирма оғирликлари ва ранглари берилган.

Fe, Co, Ni галогенидлар

33 - жадвал

Fe	Co	Ni
FeF_2 — яшил $d = 3,18 \text{ г/см}^3$	CoF_2 — қўнғир $d = 3,88 \text{ г/см}^3$	
FeSi_2 — қўнғир	—	
FeBr_3 — қора	—	
FeF_3 — рангсиз $d = 4,02 \text{ г/см}^3$	CoF_2 — пушти $d = 4,55 \text{ г/см}^3$	NiF_2 — яшил $d = 4,63 \text{ г/см}^3$
FeCl_3 — рангсиз $d = 2,98 \text{ г/см}^3$	CoCl_2 — кўк, $d = 3,35 \text{ г/см}^3$	NiCl_2 — сариқ $d = 3,55 \text{ г/см}^3$
FeBr_2 — сариқ, $d = 4,63 \text{ г/см}^3$	CoBr_2 — яшил, $d = 4,91 \text{ г/см}^3$	NiBr_2 — қўнғир $d = 4,64 \text{ г/см}^3$
FeJ_2 — яшил $d = 5,31 \text{ г/см}^3$	CoJ_2 — қора $d = 5,68 \text{ г/см}^3$	NiJ_2 — қора $d = 5,83 \text{ г/см}^3$

Me Ge_2 лар қайтарувчи хоссаларини, Me Ge_3 лар эса оксидловчи хоссаларни намоён қилади. Масалан, FeCl_3 мисни оксидлай олади:



Кобальт ва никель галогенидлар асосли тузлар ҳосил қила олади (масалан, NiOHCl).

Темир, кобальт ва никель галогенидлар «ишқорий металлларнинг галогенидлари билан қўшалоқ тузлар ва комплекс бирикмалар ҳосил қилади (масалан, $\text{K}_2[\text{FeF}_4]$, $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$).

227- §. Темир, кобальт ва никель нитридлар. Fe, Co ва Ni нитридлар умуман ушчалик барқарор эмас. Булардан энг барқарори темир нитриддир; кобальт ва никель нитридлар беқарор эндотермик бирикмалардан иборат. Улар IV, V ва VI группаларнинг қўшимча группача элементлари нитридларига қараганда анча беқарорроқ, лекин бунга қарамасдан темир нитридлар пўлатни термик ишлашда катта роль ўйнайди. Масалан, қиздирилиб азотга тўйдирилган пўлат коррозияга чидамли, қаттиқ ва ишқаланганда кам ёйиладиган бўлиб қолади. Пўлатни азот билан тўйдириш ишини парчаланаяётган аммиакли муҳитда олиб борилади. Аммиакнинг парчаланishiдан ҳосил бўлаяётган водород пўлат сиртини тозалай азотнинг металл

ичига яхши киришини таъминлайди. Агар пўлат таркибида Ti , V , Cr ва Mn бўлса, бундай пўлатни азотга тўйдириш осон бўлади, чунки Ti , V , Cr ва Mn азот билан яхши бирикади. Улар темирнинг азотга тўйинишини таъминлайди.

Темир азидлар Fe_3N ва Fe_2N ниҳоятда қаттиқ моддалар бўлиб, темир билан аммиак уртасидаги реакция натижасида ҳосил бўлади.

228- §. Темир, кобальт ва никель карбидлар. Fe_3C , Co_3C , Ni_3C . Булардан Fe_3C , яъни цементит, чуян ва пўлатнинг таркибий қисмини ташкил қилади. Умуман бу уч металлнинг карбидлари металл карбидлар жумласига киради.

Темирнинг иккита карбиди бор: бири Fe_2C ва иккинчиси Fe_3C . Fe_2C беқарор модда, у тезда парчаланиб Fe_3C га айланади. Fe_3C пўлат таркибига киради. У ромбик системда кристалланади, $1650^\circ C$ да суюқланади; ниҳоятда қаттиқ, солиштирма оғирлиги $7,42/см^3$. Цементит эндотермик модда бўлиб, γ -темирда яхши, δ -темирда ёмонроқ эрийди; α -темирда жуда кам эрийди.

Темир ва углерод системаси суюқланиш диаграммасининг $Fe - Fe_3C$ қисми 51-расмда кўрсатилган. Бу диаграммада углерод миқдори оғирлик бўйича 5% гача етади. Темирга углерод қўшиб борилса, темирнинг суюқланиш температураси аввал камайди (51-расмда А дан Е гача), углероднинг миқдори ортганида яна кўтарилади. Диаграммадаги Е нуқта эвтектик қотишмага тўғри келади; унинг таркибида 4,2% С ва 95,8% Fe бўлади; унинг суюқланиш температураси $1140^\circ C$. Таркибида 4,2% углероди бўлган суюқ темир қотганида ледебурит ҳосил бўлади. Таркибида углероднинг оғирлик миқдори 4,2% С дан кам бўлган суюқ қотишма совитилганида биринчи навбатда углероднинг γ -темирдаги эритмаси аустенит кристалланади. Қотишма қотиши билан унинг таркибидаги углерод миқдори камайди. Таркибидаги углерод миқдори 1,7% дан кам бўлган суюқ қотишма қотганида фақат аустенит чўкади; таркибидаги углерод миқдори 1,7% дан ортиқ бўлган суюқ қотишма совитилганида аустенит билан бир қаторда ледебурит ҳам кристалланади. Лекин аустенит юқори температурадагина барқарор бўлиб, қотишма аста-секин совитилганида аустенит F ва H ёки D нуқталар орасида феррит ва перлит аралашмасига айланади. (D нуқта — γ -темирнинг α -темирга айланиш нуқтаси, f-нуқта — σ -темирнинг α -темирга айланиш нуқтасидир). Бу вақтда оралиқ маҳсулот — мартенсит ҳосил бўлади, у ниҳоятда қаттиқ модда.



51-расм. Темир ва углерод системаси диаграммасининг $Fe - Fe_3C$ қисми.

Қотишма жуда тез совитилса (тобланса), мартенсит одатдаги температурада ҳам сақланиб қолади.

Таркибидаги углерод миқдори 4,2% дан ортиқ бўлган суюқ қотишма тез совутилса, аввал цементит Fe_3C кристалланади; бунинг натижасида суюқ қотишмадаги углерод миқдори 4,2% га қадар камайганидан кейин эвтектика E, яъни ледебурит ажралиб чиқади. Таркибидаги углерод миқдори 4,2% дан ортиқ (10-12% C) бўлган суюқ қотишма аста-секин совутилса цементит эмас, асосан графит ажралиб чиқади. Fe — Fe_3C системасининг диаграммаси темирда углероднинг эриши температурага боғлиқлигини кўрсатади. Бу диаграммадан фойдаланиб бир хил таркибли пўлатларнинг турлича механик хоссаларга эга бўлишини изоҳлаш мумкин.

Кобальт ва никель карбид Co_3C ва Ni_3C ларнинг баъзи хоссалари Fe_3C ники билан бирга 34-жадвалда келтирилган.

34-жадвал

Модда	Солитишма оғирлиги, г/см ³	Суюқланиш температураси (°C)	Ҳосил бўлиш иссиқлиги, ккал/моль
Fe_3C	7,69	1650	— 5,8
Co_3C	8,07	2300	— 10,00
Ni_3C	7,67	2100	— 9,2

229- §. Темир, кобальт ва никель сульфидлари ва уларнинг фосфидлари. Fe, Co, Ni да олтингугурт ва фосфорнинг бўлиши металл сифатини кескин пасайтиради; пўлатда ҳам олтингугурт ва фосфорнинг бўлиши пўлатнинг механик хоссаларига салбий таъсир кўрсатади. Шунинг учун металлларни олтингугурт ва фосфордан яхши тозаланади.

Темир, кобальт ва никелнинг қуйидаги сульфид ва фосфидлари маълум:

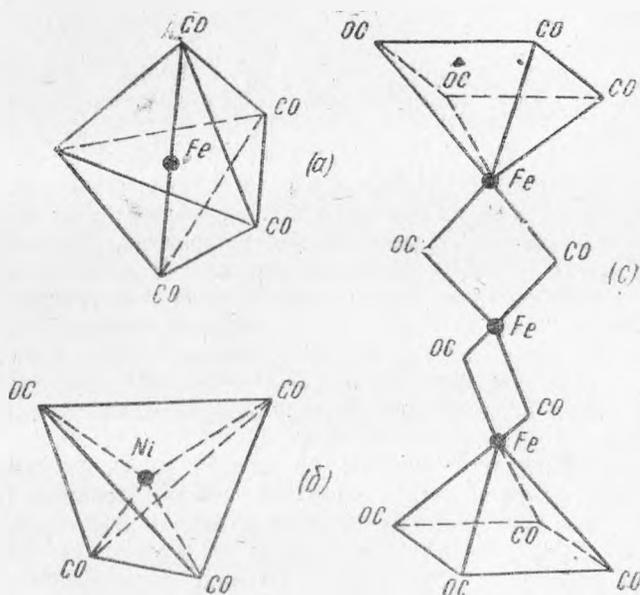
FeS_2	CoS_2	NiS_2
—	Co_2S_3	Ni_2S_3
	Co_3S_4	Ni_3S_4
FeS	CoS	NiS
—	Co_9S_8	Ni_9S_8
Fe_3P	Co_3P	Ni_3P
FeP	—	—
FeP_2	—	—

230- §. Темир, кобальт ва никель карбониллар ва уларнинг л-комплекслари. Темир, кобальт ва никель 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 $Ni(CO)_4$ одатдаги темпера-

тура ва босимда ҳосил бўлади; $\text{Fe}(\text{CO})_5$ эса юқори температура ва катта босимда ҳосил бўлади. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 250 — 300 атм ва 120 — 200°C да ҳосил бўлади. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ва $\text{Fe}(\text{CO})_5$ жуда заҳарли суюқлик.

Бошиқа 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 қўшалоқ пирамида кўринишида бўлади. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ тетраэдрик тузилган. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ва $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ учта октаэдрдан иборат (52-расм).



52-расм. Никель ва темир карбонилларининг тузилиш схемаси

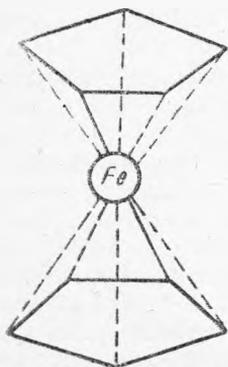
Металларнинг карбониллари ҳосил бўлишини валент боғланишлар назарияси асосида тушунтириш мумкин: металлларнинг оксидланиш даражаси 0 лигича қолади, лекин металл атомида электронлар қайта жойланиб, металлнинг электрон орбиталаридаги тоқ электронларнинг бир қисми (ёки ҳаммаси) жуфтлашади; натижада гибридланган бўш орбиталлар вужудга келади; бу бўш орбиталарнинг ҳар бирига биттадан CO молекуласи келиб жойланади, чунки ҳар қайси CO молекулада бир жуфт озод электронлар бор. Масалан, темир карбонил ҳосил бўлишида темир атомининг $3d^64s$ орбиталаридаги саккизта электрон $3d^8$ бўлиб жуфтлашади ва битта d , битта s - ва учта p -орбитал ўзаро гибридланиб ҳар бир тенг энергетиквий қийматга эга бўлган бешта гибрид орбитал ҳосил қилади, яъни dsp^3 -гибридланиш содир бўлади; бу бешта бўш орбиталга бешта CO келади. Никель карбонил ҳосил бўлишида sp^3 -гибридланиш рўй беради, хром карбонил d^2sp^3 -гибридланиш ҳисобига ҳосил бўлади; бу учала металл карбониллари ҳосил бўлга-

нида CO нинг ҳар бир молекуласи металл атомига бир жуфтдан электрон беради. Натижада 18 электронли барқарор структура ҳосил бўлади. Темир, никель ва хром карбонилларида тоқ электронлар бўлмагани сабабли улар диамагнит хоссалар намоён қилади.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ — темир пентакарбонил деб аталади; у ёруғлик нуруни кучли синдирадиган, сувда эримайдиган, органик эритувчилар (бензол, бензин, эфир) да яхши эрийдиган суюқлик. Мотор ёқилгиларга антидетонатор сифатида қўшилади; $\text{Fe}(\text{CO})_5$ қиздирилганда парчланади, шунинг учун тоза темир олишда унинг парчаланишидан фойдаланилади. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ қовоқ ранг кристалл модда қиздирилганда осон парчланади.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ — никель тетракарбонил — заҳарли суюқлик; 200 да парчланиб, никель кўзгу ҳосил қилади. Нитрат кислота билан реакцияга киришади.

Fe , CO , Ni , Mn , Cr , V , Ti , Ru , Th ва Os каби оралик металлларнинг циклопентадиен C_5H_8 билан комплекс бирикмалари олинган. Бу комплексларни ҳосил қилиш учун шу металлларга ёки уларнинг карбонилларига циклопентадиен таъсир эттирилади. Натижада $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (ферроцен), $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (никелоцен) ҳосил бўлади. Оралик металлларнинг циклопентадиен билан ҳосил қилган комплекслари (шунингдек, дибензолхром $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ каби моддалар) «сандвич-структурали» (яъни «бутерброд-структурали») моддалар номини олган, чунки бундай комплекслар рентген нурлари ёрдамида текширилганда улар худди «икки палахса нон орасига олинган пишлоқ» каби тузилганлиги, яъни ўртада металл атоми, икки чекада иккита C_5H_5 радикали жойланганлиги маълум бўлди (53-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 C_5H_5 радикалинидир. Иккита C_5H_5 радикали ўзининг 10 та p -электрони ҳисобига координатив боғланиш ҳосил қилади. Шунинг учун оралик металлларнинг карбониллари ва сандвич структурали бирикмалари π -комплекслар номи билан юритилади.



53-расм. Ферроцен ва никелоцен каби комплексларнинг тузилиш схемаси.

Кислородли кислоталарнинг темир, кобальт ва никелли тузлари. Оксидланиш даражаси +2 ва +3 бўлган темирнинг сульфат, нитрат ва бошқа тузлари маълум. Лекин кобальт ва никель ўзининг сульфат, нитрат ва ҳоказо тузларида асосан икки валентли бўлади; мустасно тарзида кобальт (III)-сульфат $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ маълум. Бу учала металлнинг кристаллгидратлари $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ўзаро изоморф ва сувда яхши эрийди. Лекин буларнинг карбонатлари бошқа оғир металлларнинг карбонатлари каби сувда деярли эримайди; бу металлларнинг карбонатлари қиздирилганда осонгина парчланиб, карбонат ангидрид ажратиб чиқаради.

231-§. Биологик аҳамияти. Темир ҳаёт учун керакли элемент; у қондаги гемоглобин таркибига киради; гемоглобин кислородни ўпкадан тўқималарга олиб борувчи моддadir. Тўқималарда оксидловчи-қайтарувчи фермент вазифаларини бажарадиган моддалар таркибида ҳам темир бўлади. Цитохром ва нафас ферментининг қайтарилган формасида икки валентли темир бўлиб, уларнинг оксидланган формасида уч валентли темир бор. Кобальт инсон ва ҳайвонлар организмда борадиган модда алмашинув процеслари учун жуда зарур элементдир¹.

232-§. Темир. Тартиб номери 26. Ер пўстлоғида энг кўп тарқалган оғир металл бўлиб, эркин ҳолда жуда кам учрайди. Темир минераллари табиатда кенг тарқалган. Унинг саноат учун аҳамиятли рудалари жумласига магнетит Fe_3O_4 (унда 72 % Fe бор), гематит Fe_2O_3 (унда 70 % Fe бор), лимонит $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (ёки $FeOOH$), сидерит $FeCO_3$ (бунда 48 % Fe бор) киради.

Табиатда темирнинг оксид рудаларидан ташқари кўпгина миқдорда пирит FeS_2 ҳам учрайди. СССР да темирнинг катта конлари Урал, Кривой Рог, Керч, Курск ва бошқа жойларда бордир.

Эркин ҳолатдаги темир (никелли қотишим тарзида) Ернинг марказини ташкил қилади деган фаразия бор. Планеталараро фазодан Ерга тушадиган метеоритлар таркибида 80 — 95 % Fe ва 5 — 20 % Ni бўлади.

Тоza темирнинг олиниши. Темир металлургиясида ҳосил қилинадиган металл тоza бўлмайди; унинг таркибида углерод, олтинугурт, фосфор, марганец ва силиций қўшимчалари бўлади.

Шунинг учун химиявий тоza темир куйидаги усуллар билан олинади:

1) темир оксидни водород билан қайтариш:



Бунда ҳосил қилинган темир кукун ҳолида бўлиб, у *пиррофор* ҳосса намoн қилади, яъни ҳавода ўз-ўзидан ёнади;

2) темир карбонилни термик парчалаш:



3) темир тузлари (кўпинча хлоридлар) нинг сувдаги эритмасини электролиз қилиш:



1, 2-усуллар билан олинган кукун ҳолидаги темир прессланиб, ундан яхлит металл тайёрланади. У яхши магнитланадиган, минимал гистерезис кўрсатадиган «анча юмшоқ» модда.

Темир техникада асосан чўян, пўлатлар ҳолида олинади.

Чўянда 90 — 93 % темир, 2 — 4 % углерод бўлади; S, P, Mn, Cr, Ni, V каби қўшимчалар миқдори чўян ҳосил қилишда ишла-

¹ Кобальт ва темирнинг комплекс бирикмалари ажойиб физиологик аҳамиятга эга; проф. М. А. Азизов бу комплекслардан турли дорилар ва ҳайвон озуқаси учун қўшимчалар тайёрлаш соҳасида самарали натижаларга эришди.

тилган руданинг сифатига боғлиқ. Пулат таркибида 0,3 — 1,7% углерод бўлади; юмшоқ темир таркибида эса углерод миқдори 0,3% дан кам.

233- §. Темирнинг хоссалари. Тоза темир — оқ тусли ялтироқ металл: унинг Моос шкаласидаги қаттиқлиги унча-юқори эмас (яъни 4,5 га тенг), солиштирма оғирлиги 7,87 *г/см³*, суюқланиш температураси 1539°C. Темир уч шакл ўзгаришга эга (α -, γ - ва δ -темир). α -темир 769°C га қадар ферромагнит хоссага эга.

Моддаларнинг ферромагнит хоссасини йўқотиши температураси Кюри нуқта деб аталади; бинобарин, темирнинг Кюри нуқта-син 769 С га тенг. Температура 769° дан 906°C гача бўлган темир модификация β -темир деб аталади. α -темир β -темирга ўтганда унинг кристалл структураси деярли ўзгармайди: у ҳажмий марказлашган куб шаклида қолаверади. 906°C да β -темир γ -темирга айланиб, ҳажмий марказлашган куб ёқлари марказлашган куб структурага ўтади. Лекин металл парамагнитлигича қолади. 1401°C да полиморф ўзгариш содир бўлиб, γ -темир δ -темирга айланади: ёқлари марказлашган куб структура ҳажмий марказлашган куб структурага ўтади. δ -темир 1539°C гача барқарор бўлиб, 1539°C да суюқланади. Темир электр токини яхши ўтказади.

Темир ўртача химиявий активлик намоён қилади. Қуруқда, (одатдаги температурада) темир пассив элемент, лекин нам ҳавода тез оксидланиб, занглайди. Қиздирилганида (айниқса кукун ҳолатда) деярли барча металлмаслар билан реакцияга киришади. Бундай реакциялар натижасида тузлар (масалан, FeS, FeCl₂), металлсмон моддалар (масалан, Fe₃C, Fe₃Si, Fe₃P, Fe₄N, Fe₂N) ва қаттиқ эритмалар (масалан, Fe билан C, Fe билан Si, Fe билан N, Fe билан P, Fe билан В ларнинг ўзаро қаттиқ эритмалари) ҳосил бўлади.

Темирнинг нормал электрод потенциали манфий қийматли ($E^\circ = -0,44$ в) бўлгани учун у суюлтирилган кислоталар билан реакцияга киришиб, водородни сиқиб чиқариб, Fe(II)-тузларини ҳосил қилади; концентирланган HNO₃ да Fe пассивланади. Темир ишқор билан одатдаги шароитда реакцияга киришмайди.

234- §. Кобальт Со. Тартиб номери 27. Кобальтнинг табиатда учрайдиган энг муҳим минераллари смальтин CoAs₂ ва кобальтин CoAsS дир. Кобальт минераллари мис, никель, темир, марганец минералларида ва полиметалл рудаларда қўшимча тарзда учрайди. Кобальт бирикмалари инсон, ҳайвон ва ўсимликлар организмда ҳам бўлади.

Кобальт техникада полиметалл рудаларни қайта ишлаш натижасида олинади. Бир қатор пиро-ва гидрометаллургия процесслари бажарилганидан кейин аввал Co₃O₄ ҳосил қилинади; у сўнгра кўмир ёки водород билан қайтарилади:



Кобальт олишда баъзан алюминотермия усулидан фойдаланилади. Кобальт эркин ҳолатда ялтироқ оқиш-кул ранг металл. У темирга қараганда анча қаттиқ ва мурт.

Кобальтнинг иккита аллотропик шакл ўзгариши маълум. Одатдаги шароитда 417°C гача α -кобальт барқарор; у гексагональ панжарада кристалланади. 417° дан юқорида α -кобальт β -кобальтга айланади; β -кобальт ёқлари марказлашган куб структурага эга. β -кобальт 1495°C гача барқарор бўлиб, 1495°C да суюқланади. Кобальт ферромагнит модда.

Кобальтнинг химиявий активлиги темирнинг химиявий активлигидан бир оз кам. У одатдаги шароитда барқарор; фақат 300°C дан юқорида кислород билан реакцияга киришиб оксидланади. Кобальт қиздирилганда деярли барча металлмаслар билан бириқади. Ҳудди темир сингари металлмаслар билан қаттиқ эритмалар (масалан, Co билан V, Co билан C орасида), металлсимон моддалар (масалан, Co_3C , Co_2B , CoV , Co_2N), тузлар (масалан, CoF_2 , CoS) ва оксидлар (масалан, CoO) 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 $800 - 900^{\circ}$ ларда ҳам коррозияга учрамайди. Кобальтнинг кислотага чидамли қотишмалари ҳам бор. Унинг алико номли қотишмаси ($50\% \text{Fe}$, $24\% \text{Co}$, $14\% \text{Ni}$, $9\% \text{Al}$, $3\% \text{Cu}$) магнитлар тайёрлашда ишлатилади.

235- §. Никель Ni. Тартиб номери 28. Никель табиатда кўпинча олтингугуртли, мишьякли, сурьмали бирикмалар, миллерит NiAs , хлозитит NiAs_2 , герсдорфит NiAsS , ульманит NiAs Sb ҳолида учрайди. Улар асосан мис-никель сульфидларга бой полиметалл рудаларда бўлади. Бундан ташқари, никелнинг магнитли силикати $(\text{Ni, Mg})_6(\text{OH})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ҳам учрайди.

Никель асосан мис-никель сульфид рудалардан олинади. Бир қанча пирометаллургик процесслар натижасида NiO ҳосил қилинади; сўнгра NiO ни кўмир билан қайтариб, хомаки никель олинади ва у электролитик (NiSO_4 эритмасига тушириб) усулда тозаланади. Никелни электролитик тозалашда руда таркибидаги платина металллар балчиқ тарзида электролизёр тубига чўқади. Олинган никелнинг деярли 80% и 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 аллотропик шакл — ўзгариши бор. α -никель 250°C гача барқарор, гексагональ структурада кристалланади, 250°C дан юқорида β -никелга айланади. β -никель ёқлари марказлашган куб панжарада кристалланади. Никель ферромагнит моддалар туркумига киради. Никель химиявий активлик жиҳатидан темир билан кобальтдан кейинда туради. У 500° дагина кислород таъсирида оксидланади. Никель (айниқса кукуи ҳолатидаги никель) қиздирилганда галогенлар, олтингугурт, селен, фосфор, мишьяк, сурьма ва

Бошқа металлмаслар билан осон реакцияга киришади. Унинг Ni_3S_2 , Ni_3Se_2 , Ni_3P , $NiAs$, Ni_3C , Ni_3B , NiB таркибли металлсимон бирикмалари олинган. Никель бошқа металллар билан қаттиқ эритмалар ва интерметалл бирикмалар ҳосил қилади.

Никелнинг ўтга чидамли қотишмалари ракета, газтурбин ва атом техникасида катта аҳамиятга эга. Улар таркибида Ni_3Al , Ni_3Ti каби моддалар ҳосил бўлади. Унинг никеллини [(73% Ni, 15% Cr, 7% Fe, 2,4% Ti, 3% (Al + Nb + Mn + Si)), нихром (60% Ni, 40% Cr) ва бошқа қотишмалари электр саноатида қўлланилади. Никелнинг мис билан ҳосил қилган монелметалл (70% Ni, 30% Cu) қотишмаси химиявий таъсирларга 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) оксидланмайди.

Никелнинг кислоталарга муносабати худди темир ва кобальт-никелга ўхшаш. У ишқорларда эримайди.

236- §. Платина группачасидаги металллар. Бу группачага саккизинчи группанинг V ва VI давр элементлари Ru, Rh, Pd, Os, Ir ва Pt киради. Буларнинг эркин атомларининг электрон конфигурацияси қуйидагича:

Ru	$Z = 44$	$KLM4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$
Rh	$Z = 45$	$KLM4s^2 4p^6 4d^6 5s^1$
Pd	$Z = 46$	$KLM4s^2 4p^6 4d^{10}$
Os	$Z = 76$	$KLMN5s^2 5p^6 5d^6 6s^2$
Ir	$Z = 77$	$KLMN5s^2 5p^6 5d^7 6s^2$
Pt	$Z = 78$	$KLMN5s^2 5p^6 5d^9 6s^1$

Бу электрон формулалардан кўриниб турибдики, биринчидан платина металллар атомларининг сиртдан иккинчи қаватидаги d -электронлар сони олтитадан ортиқ (фақат осмийда 6 та), иккинчидан, бу атом ўзининг d -орбиталларини 10 га етказиш учун интилади; 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 сонини 9 га етказди; учинчидан, платина металллар атомларининг электрон конфигурациялари темир, кобальт ва никелнинг электрон конфигурацияларидан бўш $4p$ ва бўш $5f$ поғоначаларнинг мавжудлиги билан фарқланади. Шунга кўра платина металлларнинг химиявий хоссалари Fe, Co, Ni ларникидан анча фарқ қилади.

Бу элементларда барқарор изотоплар сони элементнинг тоқ ёки жуфт номерлилигига боғлиқ; масалан, тоқ номерли родийнинг фақат битта, тоқ номерли иридийнинг фақат иккита барқарор изотопи бўлиб, жуфт номерли рутений ва осмийнинг еттитадан, платинанинг олти барқарор изотопи бор.

Платина элементларнинг жуда кўп сунъий радиоактив изотоплари ҳосил қилинган. Платина металллар табиатда туғма ҳолда эки бу металллардан иборат табиий қотишмалар ҳолида учрайди. Улар темир, мис ва баъзан олтин ҳамда снмоб билан бирга учрайди. Pt , As_2 , $(Pt, Pd, Ni)S$ таркибли минераллар ҳам маълум.

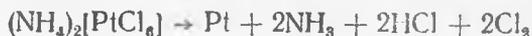
Туғма платина кўпинча ҳар хил (бир неча миллиграммдан бир неча килограммга қадар) оғирликдаги доналар шаклида бўлади. Улардан энг каттаси 9,6 кг келган. Туғма платина таркибида 70—80% платина, 3—10% темир, 2—3% иридий, 0,5% родий, 0,3% палладий, 0,4% осмий, 0,02% рутений, 10% мис бўлиши мумкин. Туғма платинада платинадан бошқа 5 та платина металлнинг умумий миқдори 1,5—2,8% га боради; айниқса рутений кам. Платин металлларнинг энг катта конлари СССР да, жанубий Америкада (Колумбияда) ва бошқа мамлакатларда учрайди.

Палладий билан родийни (1803 йилда Волластон, осмийни 1804 йилда Тенант, платинани Уотсон Колумбияда 1748 йилда) ва рутенийни Россияда 1841 йилда Клаус кашф этганлар.

Платина металллар тарқоқ ва асл элементлар бўлиб, уларнинг Ер пўстлоғидаги миқдори қуйидагича: платина $5 \cdot 10^{-6}\%$, иридий $1 \cdot 10^{-7}\%$, осмий $4 \cdot 10^{-7}\%$, родий $1 \cdot 10^{-6}\%$ рутений $5 \cdot 10^{-7}\%$ палладий $1 \cdot 10^{-6}\%$. Бинобарин, платина металллар нодир элементлар жумласига киради; булардан нисбатан кўп учрайдигани платинадир.

Олиниши. Платина металллар 1930 йилларга қадар (Уралда, Колумбия ва Ҳабашистонда) таркибида ана шу металлларнинг рудалари бўлган тоғ жинсларини (қумларини) гравитация йўли билан бойитиш орқали олинар эди; ҳозирги вақтда (СССР ва Канадада) платина металлларни олишда асосан мис-никель сульфид рудаларидан фойдаланилади. Бу рудалар флотация методи билан бойитилганидан кейин, ҳосил қилинган концентратлардан аввал хомаки мис ва никель олинади; никельни электролитик тозалашда идиш тубига чўккан балчиқлар таркибида платина металллар, мисни тозалашда чўккан балчиқларда эса, олтин ва кумуш бўлади. Таркибида платина металллар бўлган балчиқ (ноасл металлларни йўқотиш мақсадида) аввал куйдирилади, концентранган сульфат кислотага солиниб, қайта электролиз қилинади ва балчиқ таркибидаги платини металллар миқдори 60% гача етказилади. Сўнгра а ф ф и н а ж қилинади. Бунинг учун бойитилган балчиқ аввал одатдаги температурада тўрт ҳажм концентранган HCl ва бир ҳажм концентранган HNO_3 аралашмасида эритилади; сўнгра суюқлик қиздирилади. Бунинг натижасида платина $H_2[PtCl_6]$ ҳолатида, олтин $H[AuCl_4]$, иридий $H_2[IrCl_6]$, рутений — $H_2[RuCl_6]$, палладий — $H_2[PdCl_6]$, родий $H_2[RhCl_6]$ ҳолда эритмага ўтади; осмий эса OsO_4 (сувда эримайдиган) оксидга айланади. Эритма филтрланиб, чўкмадан осмий олинади. Филтратдан эса аввал олтин, сўнгра бирма-бир платини металллар ажратилади. Филтратга қайтарувчи таъсир эттирилса олтин қайтарилади.

Аммоний хлорид қўшиб қийин эрийдиган $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ 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 қ йтарувчи таъсирида палладий ва родий чўктирилади, сўнг $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ тарзида палладий, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_3$ тарзида родий ажратиб олинади. Бу тузлар қиздирилиб, эркин металл ҳосил қилинади.

Платина группасидаги металлларнинг физикавий хоссалари. Платина группасидаги металлларнинг ҳаммаси оқиш-кул ранг ва ялтироқ бўлади. Уларнинг суюқланиш температураси темирнинг суюқланиш температурасидан юқори; осмий ва иридий жуда юқори температурада суюқланади. Ru, Rh, Pd нинг солиштирма оғирлиги $12\text{г}/\text{см}^3$ га яқин бўлиб (Os, Ir, Pt) жуда оғир металллардир ($d \cong 22\text{ г}/\text{см}^3$). 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 қовушоқ; шунинг учун булардан юпқа зар ва ингичк. симлар тайёрлаш мумкин. Бу уч металл яхши яssiланади ва яхши уланади. Платина металлларнинг бир неча аллотропик шакл-ўзгаришлари маълум. Платина металлнинг тозалик даражаси унинг хоссаларига катта таъсир кўрсатади. Қуйидаги жадвалда платина металлларнинг физикавий хоссалари келтирилган.

35-жадвал

Платина металлларнинг баъзи физикавий хоссалари

Символи	Зичлиги $\text{г}/\text{см}^3$ ҳисобида	Суюқланиш температураси °C	Қайвash темпе- ратураси °C	Ионланиш по- тенциали U_1 эв. ҳисобида	Атом радиуси r_A ҳисобида
Ru	12,3	2450°	4200°	7,36	1,32
Rh	12,41	1966°	3900°	7,46	1,34
Pd	12,02	1554°	3170°	8,33	1,37
Os	22,71	2700	4600	8,7	1,33
Ir	22,65	2454	4500	9,2	1,35
Pt	21,45	1774	3800	8,8	1,38

Платина металлларнинг химиявий хоссалари. Бу элементлар кам активлик намоён қилади. Уларнинг нормал электрод потенциали $+0,83 - +1,2\text{ в}$ га тенг. Яхлит ҳолатдаги платина металллар кислород ва галогенлар каби оксидловчилар билан юқори температуралардагина реакцияга киришади. Булардан энг активи — осмий (ва ундан кейин рутений) бўлиб, иридий ва платина химиявий активлик жиҳатидан энг кейинги урини эгаллайди. Платина металллар — техникада турли соҳаларда юқори температураларда

(термопара, иситиш асдобларда ва ҳоказоларда) ишлатилади; шу сабабли ишда 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°С да 2,5 соат қиздирилса, унинг оғирлиги оксидланиш ҳисобига 7% га камаяди; иридий эса 1300°С да 20 соатда 7%, платина 1300°С да 20 соат қиздирилганда ўз оғирлигини 1% га йўқотади.

Платина металлларнинг химиявий хоссаларини кўриб чиқишда олтивта металлни қуйидагича уч жуфтга (уч диадага) ажратиш қулай:



Платина металллар сувдаги эритмаларда кўпинча мураккаб ионлар ҳосил қилади. Платина металллар (айниқса рутений билан осмий) бир неча оксидланиш даражалар намоян қила олади:

Ru (I), (II), (III), IV V, VI, VII, VIII	Rh (II), III, (IV), (VI)	Pd II, (III), IV
Os (I), (II), (III), IV V, VI, VIII	Ir I, (II), III IV, — VI	Pt II, (III), IV, (VI), (VIII)

Платина элементларнинг беқарор валентликлари бу жадвалда қавс ичида кўрсатилган.

Платина металлларнинг водородга муносабати. Водород платина металлларда, айниқса, платина ва палладийда яхши (1 л. палладийда 850 л. водород) эрийди. Палладийда водород эриганида ҳосил бўлган «қотишма» таркибида ҳажм жиҳатидан 3,4% водород бўлади.

Платина металлларда водороднинг эриши (окклюзия) металлнинг кристалл панжара оралликларида бўлган тешикларга водороднинг диффузиланиши билан изоҳланади. Бу процесс натижасида кристаллитларо тешиклар кенгайди.

Платина металлларнинг 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°С гача қиздирилганда ёқ оксидланади; юқори температурада ёниб рутений (IV)-оксид RuO_2 га айланади; 1000°С дан юқорида рутений (VIII)-оксид RuO_4 ҳосил бўлади.

Осмий кислород билан янада активроқ реакцияга киришади; осмий кукун одатдаги температурада оксидланиб, барқарор осмий (VIII)-оксид OsO_4 га ўтади; осмийнинг яхлит парчаси 600—700° дардаёқ ёниб кетади.

Рудий яхлит ҳолатда 600 С да кислород билан реакцияга кири-нади; натижада унинг сирти Rh_2O_3 таркибли оксид парда билан қопланади; ўша шароитда кукун ҳолатидаги иридий IrO_2 га айла-нади.

Палладий кислород билан 700 — 800°С да бирикиб, PdO ҳосил қилади. Шунинг ҳам айтиб ўтиш керакки, суюқ ҳолатдаги палладий ўзида кислородни эритиш қобилиятига эга.

Платина яхлит ҳолатда ҳар қанча қиздирилса ҳам кислород би-лан бирикмайди. Лекин кукун ҳолидаги платина (ғовак платина ва платина қуруми) 450°С ларда кислород билан бирикиб, PtO га ай-ланади. Рутений ва осмий ўзининг оксидларида + 4 ва + 8 га тенг валентлик намоён қилади.

Қуйидаги жадвалда платина металллар оксидларининг баъзи хос-салари келтирилган:

36- ж а д в а л

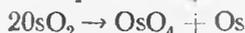
RuO_2 , $d = 7,22/cm^3$, 1100°С да қайнайди $\Delta H = -62,1 \frac{ккал}{моль}$	Rh_2O , $\Delta H = -21,3 \frac{ккал}{моль}$	PdO , $\Delta H = -20,4 \frac{ккал}{моль}$
RuO_4 , $d = 5,77$; 25,5° С да суюқланади, 100°С да қайнайди	RhO , $\Delta H = -22,8 \frac{ккал}{моль}$ Rh_2O_3 , $\Delta H = -68,4 \frac{ккал}{моль}$	PtO , $\Delta H = -17 \frac{ккал}{моль}$
OsO_2 , $d = 7,91$; 650° да қайнайди $\Delta H = -74 \frac{ккал}{моль}$	Ir_2O_3 , $\Delta H = -68 \frac{ккал}{моль}$	
OsO_4 , $d = 4,91$; 39,5° С да суюқланади, 130°С да қайнайди.	IrO_2 , $\Delta H = -48 \frac{ккал}{моль}$	PtO_2 , $\Delta H = -32 \frac{ккал}{моль}$

Рутений (VIII)-оксид у қадар барқарор эмас, қиздирилганда тезда парчаланиб, рутений (IV)-оксид билан кислородга ажралади:



Осмий (VIII)-оксид жуда учувчан модда; у 130° да қайнайди.

Осмий (IV)-оксид юқори температурада диспропорция тарзида парчланади; натижада OsO_4 ва Os ҳосил бўлади:



Рутений ва осмийнинг учувчан оксидлари ниҳоятда заҳарли модда-лардир.

Рутений гидроскидда (ёки рутений кислотада) рутенийнинг оксид-ланиш даражаси + 6 га тенг.

Родий оксидлари ичида энг барқарори Rh_2O_3 бўлиб, у юқори температураларда парчаланиб, RuO ва Rh_2O ни ҳосил қилади.

Платина металлларнинг галогенларга муносабати. Платина металлларнинг барча галогенлар билан бирикмалари маълум. Платина металлларга фтор таъсир эттирилганда (температурага қараб) гексафторидлар, пентафторидлар, тетра ва дифторидлар ҳосил бўлиши мумкин, масалан, OsF_6 , RuF_5 , OsF_4 , PdF_2 ва ҳоказо. Кўпчилик платина металлларга хлор таъсир эттирилганда $MeCl_3$ таркибли трихлоридлар ҳосил бўлади (масалан, $RuCl_3$).

Лекин платина хлор билан реакцияга киришганида платина (IV)-хлорид $PtCl_4$, палладий эса палладий (II)-хлорид $PdCl_2$ ҳосил қилади. 37-жадвалда платина металллар галогенидларининг формулари ва баъзи константалари келтирилган:

37-жадвал

RuF_5 $t_{\text{суюқ}} = 107^\circ\text{C}$ $t_{\text{қайнаш}} = 313^\circ\text{C}$ RuF_4 ; $RuCl_4$; $RuCl_3$ $(RuCl_2)$ OsF_4 (сарик), 230° да суюқланади; $280 - 300^\circ$ да ҳайдала- ди. OsF_5 70° да суюқланади. $225,5^\circ\text{C}$ да қайнайди. OsF_6 яшил, $32,1^\circ$ да суюқланади, $47,5^\circ$ да қайнайди. $OsCl_2$; $OsCl_3$; $OsCl_4$ сублимиatlanadi. OsI_4 ; OsI_3 ; OsI_2 ; OsI .	RhF_3 ; RhF_4 ; $RhCl_3$ $RhBr_3$; PhI_3 IrF_4 , 106° да суюқла- нади, 300° да қайнайди. IrF_6 , сарик 44°C да суюқланади ва $53,6^\circ$ да қайнайди. $IrCl_4$; $IrBr_4$; $IrCl_3$; $IrBr_3$; IrJ_3 ; $IrCl_2$, $IrCl$	PdF_3 ; PdF_2 $PdCl_2$; $PdBr_2$ PdJ_2 $PtCl$; $PtCl_2$; $PtBr_2$; PtI_2 $(PtCl_3)$; $PtCl_4$; $PtBr_4$; PtI_4 , PtF_4 PtF_5 , кизил, 75° да су- юқланади. $300 - 305^\circ$ да қайнайди. PtF_6 — қора, $61,3^\circ$ да суюқланади; $69,14^\circ\text{C}$ да қайнайди; $d = 3,826 \text{ г/см}^3$
---	---	--

PtF_6 , IrF_6 , OsF_6 ларда металл билан фтор орасида кўпроқ ковалент боғланиш мавжудлиги сабабли, бу моддалар нисбатан паст температурагаларда суюқланади. Агар галогенидда платина металлнинг оксидланиш даражаси $+4$, $+3$, $+2$ ва $+1$ га тенг бўлса, уларда металл билан галоген орасида кучли поляр ёки ион боғланиш мавжуд бўлади.

Платина металлларнинг галогенидлари кучли оксидловчилардир; масалан:



PtF_6 ҳатто сувни ҳам оксидлайди:



Платина металлларнинг галогенидлари бошқа металлларнинг галогенидлари билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади; масалан:



Комплекс бирикмаларда платина металлларнинг координацион сонлари 4 ва 6 га тенг.

Платина металлларнинг сульфидлари ва карбониллари.

Платина металлларнинг RuS_2 ; OsS_2 ; Rh_2S_3 ; Rh_2S_5 ; Rh_2S_4 ; Rh_3S_8 ; IrS_2 ; Ir_2S_3 ; Ir_3S_8 ; PdS , PdS_2 ; PtS ; Pt_2S_3 , PtS_2 таркибли сульфидлари маълум.

Платина металллар ичида рутений ва осмий карбониллари ўз таркиби жиҳатидан темир карбонилларга, родийники эса, кобальтникига ўхшайди; $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ 76°C да суюқланади. Родийнинг полимер карбониллари ҳам мавжуд: $[\text{Rh}(\text{CO})_3]$; иридийнинг иккита карбонили маълум: $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$ ва $[\text{Ir}(\text{CO})_3]_x$.

Рутенийнинг учта карбонили бор: $\text{Ru}(\text{CO})_5$ (— 22°C да суюқланади); -ва $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ ва $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]_x$ осмийнинг ҳам учта карбонили маълум: $\text{Os}(\text{CO})_6$ (— 15°C да суюқланади); $\text{Os}_2(\text{CO})_8$ (224°C да суюқланади) ва $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. палладий ва платина фақат галоген карбониллар ҳосил қилади; масалан, $\text{PtCl}_2(\text{CO})_2$.

Рутений карбонил кукун ҳолатидаги рутенийга катта босим остида CO юбориш натижасида ҳосил бўлади; шунингдек, рутений ёқидга CO юборилганда ҳам рутений карбонил олинади:



Иридий ва осмий карбонилларни ҳам шу тариқа ҳосил қилиш мумкин.

Платина металлларнинг комплекс бирикмалари. Рутений комплекс бирикмаларида асосан + 3 валентли бўлади. +1, + 2 ва + 4 валентли рутенийнинг ҳам комплекслари маълум; масалан, $\text{K}_3[\text{RuCl}_6]$, $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$. Рутений $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$, $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]$ каби комплексларда + 3 валентлидир.

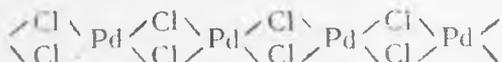
Осмий комплекс бирикмаларида + 2, + 3, + 4, + 6 ва + 8 га тенг бўлган оксидланиш даража намоён қилади. $\text{K}_4[\text{OsCl}_6]$ ва $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$ да осмийнинг валентлиги иккита тенг. $\text{K}_8[\text{OsCl}_6]$ да осмий уч валентли; $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ да эса — осмий тўрт валентлидир. Осмийнинг нитрозилли комплекслари ҳам маълум; масалан: $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5(\text{NO})]$.

Родий ўзининг комплексларида асосан + 3 валентлик бўлади. Масалан: $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (рангсиз); $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — (сарик тусли); $\text{K}_3[\text{RhF}_6]$, $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{Rh}(\text{CN})_6]$ ва $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Фақат $\text{CS}_2[\text{RhCl}_6]$ да родий тўрт валентлик намоён қилади.

Иридий ҳам худди родий каби ўзининг комплексларида асосан + 3 валентлидир. Масалан: $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (рангсиз); $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (сарик тусли). Лекин + 4 валентли иридийнинг ҳам комплекслари бор; масалан: $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$.

Палладий комплекси бирикмаларида икки ва тўрт валентлидир. Икки валентли палладийнинг координацион сонини тўртга тенг, унинг анион, катион ва нейтрал комплекслари бор, масалан: $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, $K_2[PdCl_4]$ ва $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$. Рентген нурлари ёрдамидаги текширишларнинг кўрсатишича, бу комплекслар текис квадрат тузилишга эга.

Яна шуни айтиб ўтамизки, палладий (II)-хлориднинг кристалл панжара тузилиши бошқа моддаларникига ўхшамаган. Бу модда, икки қобирғаси умумий бўлган ва бир-бири билан улашиб кетган текис квадратлардан иборат:



Квадратнинг марказида палладий атоми, учларида эса хлор атомлари туради.

Палладий ўзининг оддий бирикмаларида тўрт валентли бўлмайди. Тўрт валентли палладий катион — комплекслар ҳосил қилмайди, фақат анион — комплекслар беради. Масалан, агар металл палладий зар сувида эритилиб, эритмага KCl қўшилса, тўрт валентли палладийнинг $K_2[PdCl_6]$ таркибли анион — комплекси ҳосил бўлади.

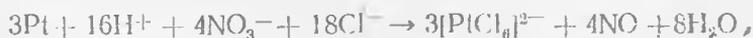
Палладийнинг $H_2[PdCl_4]$ таркибли комплекс кислотаси палладийнинг зар сувида эритилишидан ҳосил бўлади.

Платина комплекслари. Икки ва тўрт валентли платина жуда кўп катион, анион ва нейтрал комплекслар ҳосил қилади.

Платинанинг анион комплекси учун $K_2[PtCl_6]$, катион комплекси учун $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ ва нейтрал комплекси учун $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ лар мисол бўла олади. Икки валентли платина комплекслари текис квадрат тузилишга эга.

Платинанинг $K_3[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ таркибли комплекс тузи, $K_4[Pt(CN)_6]$ ни платина қуруми билан қиздириш натижасида ҳосил бўлади. Уша комплекс анионнинг барийли тузи ва $[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$ катод нурлар, рентген нурлар ва радиоактив нурлар таъсиридан кучли флюоресценция беради. Шу сабабли бу туз радиоактив моддаларни аниқлашда ишлатиладиган экранлар таркибига киради.

Тўрт валентли платина комплексларидан $K_2[PtCl_6]$ ва $(NH_4)_2[PtCl_6]$ сувда ёмон эрийди. Шунинг учун улар аналитик химияда ишлатилади. Бу тузларга мувофиқ келадиган гексахлор платини кислота $H_2[PtCl_6]$ платинани зар сувида эритишдан ҳосил бўлади:



$[PtCl_6]^{2-}$ нон жуда барқарор.

МУНДАРИЖА

I б о б. Химиянинг асосий тушунчалари ва қонунлари	3
Атом-молекуляр таълимот	3
1-§. Химия фани ва унинг вазифалари	3
2-§. Материя ва модда	4
3-§. Химиянинг асосий қонунлари	7
4-§. Атом-молекуляр таълимот	10
5-§. Гей-Люссакнинг ҳажмий нисбатлар қонуни	12
6-§. Молекуляр таълимот ва химиявий элемент	13
7-§. Газсимон моддаларнинг молекуляр оғирликларини аниқлаш	14
8-§. Атом оғирлигини аниқлаш	17
9-§. Атом ва молекулаларнинг реаллиги	20
II б о б. Д. И. Менделеевнинг элементлар даврий қонуни ва химиявий элементлар даврий системаси	22
10-§. Д.И. Менделеевнинг даврий қонуни	22
11-§. Даврий система ва унинг тузилиши	24
12-§. Элементларнинг даврий ва даврий бўлмаган хоссалари	26
13-§. Даврий қонун ва даврий системанинг тараққиёти	31
III б о б. Атом тузилиш назарияси	32
14-§. Атом тузилиши	32
15-§. Элементларнинг рентген спектрлари ва Мозли қонуни	33
16-§. Элементлар атомларининг спектрлари	35
17-§. Квантлар назарияси	37
18-§. Н. Бор назарияси	37
19-§. Электронларнинг атомдаги ҳолатлари	41
20-§. Шредингер тенгламаси	41
21-§. Электронларнинг квант сонлари	42
22-§. Кўп электронли атомларда электронларнинг жойланиши	44
23-§. Атом тузилиши ва элементларнинг даврий системаси	45
IV б о б. Атом ядроси	49
24-§. Атом ядросининг тузилиши	49
25-§. Изотоплар	50
26-§. Элементларнинг бир-бирига айланиши ва радиохимия асослари	52
27-§. Ядро реакциялар	54
V б о б. Термохимиянинг асосий тушунчалари	
28-§. Химиявий процессларнинг исиклик эффектлари	56
29-§. Гесс қонуни	57
VI б о б. Химиявий боғланиш	60
30-§. Химиявий боғланишнинг умумий характеристикаси	60
31-§. Электрманфийлик	61
32-§. Ион боғланиш	63
33-§. Ковалент боғланиш	65
34-§. Поляр (қутбли) боғланиш	67
35-§. Металл боғланиш	68
36-§. Валент боғланишлар методи	69
37-§. Ковалент боғланиш энергияси	69
38-§. Ковалент боғланишнинг хоссалари	70
39-§. Атомларнинг валентлик ҳолатлари ва максимал ковалентлик	72
40-§. Электрон орбиталарининг гибридланиши	74
41-§. Якка, қуш ва қаррали боғланишлар	74
42-§. Донор-акцептор боғланиш	75
43-§. Водород боғланиш	77
44-§. Молекуляр орбиталлар методи	78
45-§. Ионларнинг қутбланиши	83

VII б о б. Химиявий кинетика ва химиявий мувозанат	85
46 - §. Реакция тезлиги	85
47 - §. Реакция тезлигига температуранинг таъсири	86
48 - §. Реакция тезлигига концентрациянинг таъсири	86
49 - §. Массалар таъсири қонуни	87
50 - §. Катализ	90
51 - §. Қайтар ва қайтмас реакциялар	92
52 - §. Массалар таъсири қонуни ва мувозанат константаси	93
53 - §. Гетероген системаларда бўладиган химиявий мувозанатлар	95
54 - §. Химиявий мувозанатнинг силжиши	96
VIII б о б. Сув	98
55 - §. Табиатда сув	98
56 - §. Сувни тозалаш	99
57 - §. Сувнинг физикавий хоссалари	100
58 - §. Сувнинг химиявий хоссалари	105
59 - §. Сув ва музнинг тузилиши	106
60 - §. Оғир сув. Дейтерийнинг кислород билан бирикмаси	107
IX б о б. Эритмалар	108
61 - §. Эритмалар ҳақида умумий тушуначалар	108
62 - §. Эритмаларнинг концентратсияси	108
63 - §. Тўйинган эритма	110
64 - §. Эрувчанлик	111
65 - §. Моддаларнинг эриш иссиқлиги	113
66 - §. Эритмаларнинг хоссалари	114
67 - §. Эритмаларнинг буг босими	116
68 - §. Эритмаларнинг қайнаш ва музлаш температуралари	117
69 - §. Эритмалар табиати ҳақидаги назариялар	119
X б о б. Электролитларнинг эритмалари	119
70 - §. Электролитик диссоциланиш	119
71 - §. Диссоциланиш даражаси	123
72 - §. Кучли ва кучсиз электролитлар	123
73 - §. Суолтириш қонуни	124
74 - §. Электролитлар эритмаларида борадиган реакциялар	127
75 - §. Сувнинг электролитик диссоциланиши	128
76 - §. Водород кўрсаткичи (рН)	129
77 - §. Индикаторлар	130
78 - §. Тузларнинг гидролизи	132
79 - §. Гидролиз даражаси ва гидролиз константаси	133
80 - §. Амфотер гидроксидлар	135
81 - §. Элемент гидроксидининг диссоциланиш характери билан унинг ион заряди ва ион радиуси орасидаги боғланиш	136
82 - §. Эрувчанлик кўпайтмаси	137
XI б о б. Оксидланиш қайтарилиш процесслари	139
83 - §. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари	139
84 - §. Оксидланиш даражаси	140
85 - §. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг теңламаларини тузиш усуллари	141
86 - §. Оксидланиш-қайтарилиш потенциал	146
XII б о б. Комплекс бирикмалар	148
87 - §. Умумий тушуноча	148
88 - §. Вернер назарияси	149
89 - §. Комплекс бирикмаларининг хиллари	153
90 - §. Комплексларда изомерия ҳодисалари	157
91 - §. Комплекс бирикмаларда химиявий боғланиш табиати	160

92 - §.	Комплексларнинг мустаҳкамлиги	167
93 - §.	Элементларнинг комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусияти билан уларнинг даврий системада жойланиши орасидаги боғланиш	196

XIII б о б.	Металлар	170
94 - §.	Металларнинг умумий хоссалари	170
95 - §.	Металларнинг ички тузилиши	172
96 - §.	Металларнинг табиатда учраши	173
97 - §.	Металларнинг олиниши	174
98 - §.	Металларнинг физикавий хоссалари	175
99 - §.	Металларнинг кристалл тузилиши	177
100 - §.	Металларнинг химиявий хоссалари	178
101 - §.	Металларнинг нормал электрод потенциаллари	179
102 - §.	Электролиз	181
103 - §.	Электролиз қонунилари	183
104 - §.	Металларнинг сувга таъсири	185
105 - §.	Металларга кислоталарнинг таъсири	186
106 - §.	Металларнинг асослар билан реакцияси	187
107 - §.	Металлар билан тузлар эритмаларининг ўзаро таъсири	188
108 - §.	Металларнинг коррозияси	188
109 - §.	Металларни коррозиядан сақлаш	189
110 - §.	Коррозиянинг активатор ва ингибиторлари	190
111 - §.	Металларнинг қотишмалари	191
112 - §.	Қотишмаларнинг ҳолат диаграммалари	191

XIV б о б.	Даврий системанинг VII группаси элементлари	197
113 - §.	Умумий характеристика	197
114 - §.	Водород	198
115 - §.	Фтор ва унинг бирикмалари	203
116 - §.	Водород фторид	204
117 - §.	Фторнинг кислородли бирикмалари	206
118 - §.	Хлор	207
119 - §.	Водород хлорид	209
120 - §.	Хлорнинг кислородли бирикмалари	211
121 - §.	Бром группачаси	216
122 - §.	Бром	216
123 - §.	Водород бромид	217
124 - §.	Бромнинг кислородли бирикмалари	218
125 - §.	Йод	219
126 - §.	Модданинг ўзаро аралашмайдиган икки эритувчи орасида тақсимланиш қонуни	221
127 - §.	Водород йодид	221
128 - §.	Йоднинг кислородли бирикмалари	222
129 - §.	Астат	224
130 - §.	VII группанинг қўшимча группачаси элементларининг умумий характеристикаси	225
131 - §.	Марганец	225
132 - §.	Марганец бирикмалари	226
133 - §.	Ренийнинг олиниши ва хоссалари	231

XV б о б.	Д. И. Менделеев даврий системасининг VI группаси элементлари	233
134 - §.	Умумий характеристика	234
135 - §.	Кислород	234
136 - §.	Озон	237
137 - §.	Водород пероксид	238
138 - §.	Олтингургурт	242
139 - §.	Водород сульфид	247
140 - §.	Олтингургуртнинг кислородли бирикмалари	249
141 - §.	Сульфат ангидрид	249

142-§. Сульфат кислота	261
143-§. Тиосульфат кислота	263
144-§. Олтингургуртнинг галогенид ва оксигологениллари	264
145-§. Олтингургуртнинг азотли бирикмалари	266
146-§. Селен	266
147-§. Теллур	268
148-§. Полоний	268
149-§. VI группанинг қўшимча (хром) группачаси	261
150-§. Хром	262
151-§. Хром бирикмалари	264
152-§. Хромил хлорид	266
153-§. Молибден	267
154-§. Вольфрам	268
XVI б о б. Даврий системанинг бешинчи группаси элементлари	269
155-§. Умумий маълумот	269
156-§. Азот	271
157-§. Азотнинг водородли бирикмалари	273
158-§. Азотнинг галогенли бирикмалари	277
159-§. Аммоний тузлари	277
160-§. Гидроксиламни	278
161-§. Гидразин	279
162-§. Азид кислота (азот-имини)	279
163-§. Азот оксидлари	281
164-§. Нитрат кислота	285
165-§. Фосфор	289
166-§. Фосфорнинг оксидлари ва кислородли кислоталари	291
167-§. Фосфат кислоталар	292
168-§. Фосфорли ўғитлар	292
169-§. Даврий система V группасининг қўшимча группача элементлари	294
170-§. Ванадий	295
171-§. Ниобий ва тантал	298
XVII б о б. Даврий системанинг тўртинчи группаси элементлари	301
172-§. Умумий характеристика	301
173-§. Углерод	302
174-§. Углероднинг хоссалари	304
175-§. Углероднинг химиявий хоссалари	305
176-§. Карбидлар	306
177-§. Углероднинг кислородли бирикмалари	307
178-§. Карбонат кислота ва унинг тузлари	309
179-§. Углероднинг хлорли ва олтингургуртли бирикмалари	312
180-§. Углероднинг таркибда азот бўлган бирикмалари	313
181-§. Кремний	314
182-§. Кремнийнинг водородли бирикмалари	316
183-§. Силикат кислоталар ва силикатлар	319
184-§. Германий	323
185-§. Қалай	324
186-§. Қўрғошн	328
187-§. Қўрғошни аккумулятор	331
188-§. IV группанинг қўшимча группачаси элементлари—титан, цирконий ва гафний	333
189-§. Титан, цирконий ва гафнийнинг хоссалари	333
XVIII б о б. Даврий системанинг учинчи группаси элементлари	338
190-§. Умумий характеристика	338
191-§. Бор	340
192-§. Алюминий	344
193-§. Алюминий бирикмалари	346
194-§. Галлий	348

195-§.	Индий	349
196-§.	Индийнинг ишлатилиши	351
197-§.	Таллий	351
198-§.	Учинчи гуруҳнинг қўшимча гуруҳча элементлари	352

XI

XIX боб.	Даврий системанинг иккинчи гуруҳ элементлари	355
199-§.	Умумий характеристика	355
200-§.	Бериллий	356
201-§.	Магний	359
202-§.	Кальций гуруҳча элементлари	362
203-§.	Стронций	365
204-§.	Барий	366
205-§.	Радий	368
206-§.	Рух гуруҳча элементлари	369
207-§.	Рух	370
208-§.	Рух бирикмалари	371
209-§.	Кадмий	373
210-§.	Кадмий бирикмалари	374
211-§.	Синюб	375
212-§.	Синюб бирикмалари	376

XX боб.	Даврий системанинг биринчи гуруҳ элементлари	380
213-§.	Умумий характеристикаси	380
214-§.	Литий	381
215-§.	Натрий	385
216-§.	Калий	388
217-§.	Калий бирикмалари	389
218-§.	Рубидий ва цезий	390
219-§.	Рубидий ва цезий бирикмалари	391
220-§.	Мис гуруҳчаси элементлари	391

XI

XXI боб.	Даврий системанинг VIII гуруҳ элементлари	396
221-§.	Умумий характеристикаси	396
222-§.	VIII гуруҳнинг асосий гуруҳча элементлари	397
223-§.	Ксенон Хе	399
224-§.	Даврий система VIII гуруҳасининг қўшимча гуруҳча элементлари	401
225-§.	Fe, Co ва Ni гидридлари, оксидлари ва гидроксидлари	402
226-§.	Темир, кобальт ва никель галогенидлар	404
227-§.	Темир, кобальт ва никель нитридлар	404
228-§.	Темир, кобальт ва никель карбидлар	405
229-§.	Темир, кобальт ва никель сульфидлар ва уларнинг фосфидлари	405
230-§.	Темир, кобальт ва никель карбониллар ва уларнинг комплекслари	406
231-§.	Биологик аҳамияти	409
232-§.	Темир	409
233-§.	Темирнинг хоссалари	410
234-§.	Кобальт Со	410
235-§.	Никель	411
236-§.	Платина гуруҳчасидан металлар	412

XI

