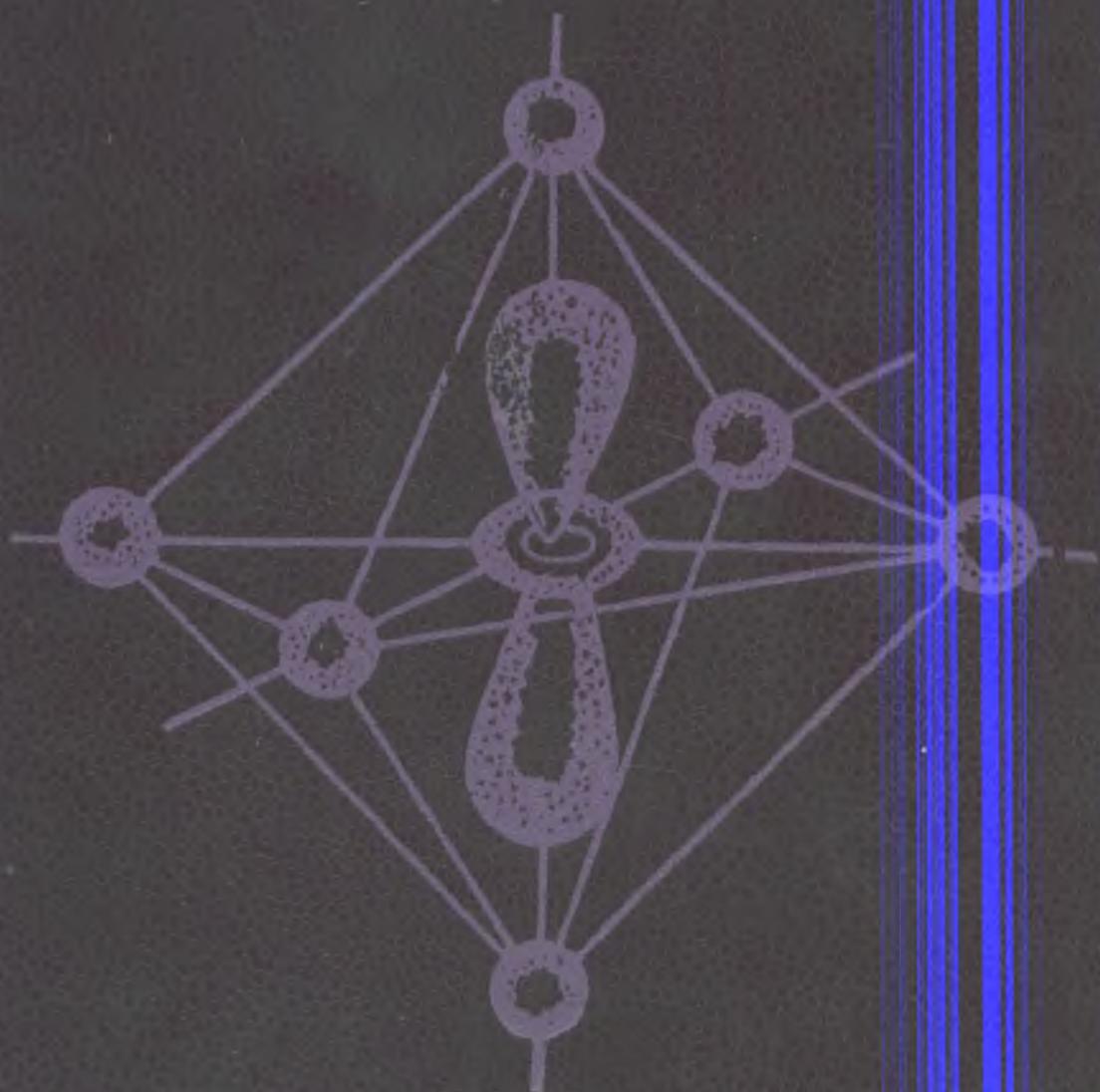


**К. АХМЕРОВ, А. ЖАЛИЛОВ
А. ИСМОИЛОВ**

**УМУМИЙ
ВА АНОРГАНИК
ХИМИЯ**



4-97 К. АХМЕРОВ. А. ЖАЛИЛОВ
А. ИСМАИЛОВ

УМУМИЙ ВА АНОРГАНИК ХИМИЯ

Узбекистон
лиги олий
тисосликлари

Ўва маҳсус ўрта таълим министр-
ларининг химия технологияси их-
тисосликлари учун
дарслик сифатида тавсия этган



ТОШКЕНТ «ЗҚИТУВЧИ» 1988



Дарсликда умумий ва анерганик химиянинг назарий асослари ва кисман амалий масалалари ёртилган. Атом ва молекулалар тузилиши, валент боғлар ҳамда молекуляр орбиталлар назарияси, химиявий жараёнлар энергетикаси, элементлар ва улар бирикмаларининг хоссалари, биоанорганик синтез ҳамда экология масалаларига аҳамият берилган.

Китоб химия технологияси ихтисосликлари бўйича таълим олаётган олий уқув юргулари студентлари учун мўлжалланган. Уидан ихтисослиги химия бўлмаган студентлар, аспирант ва химия асосларини мустақил ўрганувчилар ҳам фойдаланишлари мумкин.

Рецензентлар: х. ф. д., профессорлар *Т. С. Сирлибоеев, У. А. Азизов*

А 97

Ахмеров К. ва бошқ.

Умумий ва анерганик химия. (Олий ўқув юрт. студ. учун дарслик) К. Ахмеров, А. Жалилов, А. Исмоилов, Т., Ўқитувчи, 1988.— 328 б.

1.1.2 Автордош.

Ахмеров К. и др. Общая и неорганическая химия. Учебник для студентов хим.-технологических факультетов.

ББК 24. 1я73

A 1802000000 — 192
353(04)—88 354 — 88

© «Ўқитувчи» нашриёти, 1988

ISBN 5 — 645 — 00145 — 1

СУЗ БОШИ

Партияның XXVII съезди томонидан қабул қилингә иккисідій ва социал ривожлантиришнинг 1986—1990 ға ҳамда 2000 йилгача бұлған даврға мүлжалланған Асосий йұналишлары совет халқи олдига улкан вазифалар қўйди. Мамлакатимизни социал-иккисідій ривожлантиришнинг илмий-техника тараққиеті асоснда боришиңиң концепциясын ишлаб чиқилиб, халқ хўжалигини сифат жиҳатидан янада юқори поғоналарга кўтариш учун қатор масалаларга комплекс ва системали равишда ёндашиб иш кўрила бошланди. Муҳим йұналишлар ўсувини таъминлаш, ишлаб чиқарилаётган маҳсулотлар сифатини олий даражага кўтариш, иккисідій ривожланишини янги изларга солиш, бошқаришнинг самарали усууларидан фойдаланиб, социал муаммоларни кенг куламда комплекс ҳолда ечиш ва бу масалаларни ҳал қилишда асосий омиллардан ҳисобланувчи етук мутахассислар тайёрлаш ишининг муҳим вазифалардан эканлиги қайд қилинди. Олий мактаб олдида турған муҳим вазифа тайёрланадиган кадрлар савиясини юқори поғонага кўтариш, илғор технологик процессларга суюниб иш курувчи ва янги гояларни амалга оширувчи, уз соҳасини яхши биладиган мутахассислар етказишидан иборатдир. Бу эса замон талабларига жавоб берса оладиган дарслик ва ўқув қўллланмалар ишини тақозо этади.

Күннингиздаги дарслық Олий ва маҳсус ўрта таълим министрлиги томонидан таңгансайланган программа асосида тузилган булиб, олий уқув юртлари химия-технология факультетларининг турли ихтиососликларида билим олаётган студентларга мулжаллаб ёзилган. Ундан химия ихтиосисидан бошқа соҳаларда билим олаётган студентлар ҳам фойдаланишлари мумкин.

Дарсликдаги маълумотлар, улчов бирликлари, физик-химиявий доимийликлар халқаро СИ системасида берилди, хозирги замон фанн эришган ютуқлар тегишли бобларда ўз ифодасини топди. Координацион биримлар, биоанорганик химия, экология ва бошқа баъзи йуналишлар бўйича янги маълумотлар берилди. Булар билан бир қаторда атом, молекула, химиявий элемент тушунчалари ва биримларнинг хоссалари замонавий мазмунда талкин қилинди.

Китоб ёэлиш процессида ўзининг қимматли маслаҳат ва фикрларини билдирган Ленин ва Давлат муроҷаоти ака-

демик И. В. Петрянов-Соколов, Узбекистон Фанлар академияси-нинг мухбир аъзоси М. А. Асқаров, химия файлари доктори, профессор Р. С. Тиллаев ва профессор ~~Х.~~ Р. Раҳимовларга ўз миннатдорчилигимизни билдирамиз.

Китоб қўлёзмасини кўриб чиқиб, танқидий ва фойдали фикр-мулоҳазаларини билдирган тақрнзчилар — химия фанлари докторлари, профессорлар Т. С. Сирлибоев, У. А. Азизов, химия фанлар кандидати М. М. Мирҳидоятов ва ТошДУ «Умумий химия» кафедрасининг бошқа ходимларига ҳам самимий ташакку-римизни изҳор қиласиз.

Дарсликни камчилик ва нуқсонлардан холи деб бўлмайди, албатта. Фикр-мулоҳазаларини кўрсантиб, Тошкент, Навоий 30, «Ўқитувчи» нашриётига мактуб йўллаган китобхонларга олдиндан миннатдорчилик билдирамиз.

Авторлар.



КИРИШ

Материя ва унинг ҳаракати. *Materia* (лат.) — модда маъносини англатувчи, объектив реалликни ифодалайдиган фалсафий категориядир. Бутун борлиқ материядан иборат бўлиб, теварак-атрофимизни ўраб туради. Моддалар турлитетуман куринишда дунёдаги чексиз кўп объект ва системалар ҳолида, ҳар қандай хусусият, алоқа, муносабат ҳамда ҳаракат формаларининг субстрагати (асоси) сифатида мавжуд бўлади. Материя табиатда бевосита кўз билан кўриладиган предмет ёки жисмларгина эмас, балки илмий-техника тараққиётининг ўсиши натижасида келажакда аниқланиши мумкин бўлган нарсаларни ҳам ўз ичига олади. Бутун теварак-атрофимизни ўраб олган олам ва ундаги нарсалар, ҳаракатдаги материянинг кўринишларидир. Материянинг абадийлиги, унинг йўқдан бор бўлмаслиги ва изсиз йўқолиб кетмаслиги марксизм-ленинзм классиклари томонидан исботланган.

Материя тушунчаси ҳаракат тушунчаси билан узвий боғлиқ. «Ҳаракат — материянинг — борлиқ формасидир...»* — деган эди Ф. Энгельс.

Материя қатор универсал хусусиятларга эта. Дунёнинг моддий бирлиги ҳам унинг ана шу хусусиятларида ўз аксини топади. Материянинг њеч ким томонидан яратилмаганлиги ва йўқолмаслиги, вақтда абадий мавжудлиги ҳамда фазода чексизлиги, структурапарининг битмас-туганмаслиги унинг универсал хусусиятлари қаторига киради.

Материя ҳаракатининг формалари турлитетумандир. Жисмларни иситиши ва совитиши, нурланиши, қорнинг зриб сувга айланиши, сувнинг музга ўтиши, химиявий энергиянинг электр энергиясига ва баъзи жараёнларда ажralувчи иссиқлик энергиясининг химиявий энергияга айланиши, космик ҳодисалар, биологик жараёнлар шулар жумласидандир. Бундай айланиш ва ўзгаришлар материя ҳаракати турли формаларининг бирлиги ва ўзлуксиз боғлиқлигидан далолат беради. Материя ҳаракатининг бир формадан иккинчи формага ўтиши табиатнинг асосий қонуни — материя ва унинг ҳаракатининг абадийлиги қонунидан келиб чиқади.

* Ф. Энгельс. Анти-Дюоринг. Марксча-ленинча философия хрестоматияси. «Ўқитувчи» нашриёти. Тошкент, 1971, 231-бет.

Ҳар бир фан материя ҳаракатининг асосан бир формасини ўрганади. Ана шу маънода химия — моддалар, уларнинг таркниби, хоссалари, тузилиши ва уларда содир буладиган ўзгаришларни ўрганувчи фанларнинг бири ҳисобланади.

Материянинг маълум физик хоссаларга эга булган ҳар бир кўриниши, масалан, сув, темир, тош, қум, кислород, азот ва бошқалар химияда модда дейилади. Алюминий кумуш ранг енгил металл бўлиб, зичлиги $2,7 \text{ г/см}^3$, ёқлари марказлашган куб панжарада кристалланади, $658,6^\circ\text{C}$ да эрийди, 2447°C да қайнайди. Буларнинг ҳаммаси алюминийга хос физик хоссалардир.

Модданинг фазода чегараланган қисми жисм деб аталади. Бу моддага нисбатан нисбий тушунча бўлиб, конкрет бир нарсани англатади. Алюминийдан ясалган қошиқ, пичоқ, идиш, самолёт детали, сим ёки қурилиш материали жисмга мисол бўла олади. Модда ибораси жисм тушунчасига нисбатан умумийдир.

Марксизм-ленинзм классиклари химиявий тажрибаларда олинган маълумотларга асосланиб, диалектика қонунларини тушунтирилар. Материалистик ғоялар билан диалектика модда ҳақидаги таълимотга асос бўлишини Ф. Энгельс кўрсатди. Унинг «Табиат диалектикаси» асарида миқдор ўзгаришларининг сифат ўзгаришларига ва, аксинча, сифат ўзгаришларининг миқдор ўзгаришларига ўтишига онд табиатнинг муҳим қонуни химия эришган ютуқлар асосида тушунтирилди. «Химияни — деб ёзган эди Ф. Энгельс,— жисмларнинг сифат ўзгаришлари ҳақидаги фан деб аташ мумкин; сифат ўзгаришлари эса миқдор таркибининг ўзгариши таъсири остида содир бўлади». Ядро физикаси ва бошқа фанлар эришган улкан муввафқиятлар ҳам химияда диалектик материализм қонунлари акс этишини исботлади.

Ҳозирги вақтда моддалар тўрт гуруҳга: элементар зарачалар, оддий моддалар, мураккаб моддалар (химиявий бирикмалар) ҳамда аралашмаларга бўлиб ўрганилади.

Электрон, протон, нейтрон, позитрон, нейтрино, мезон, мюон ва бошқалар элементар зарачаларни ташкил қиласи. Ҳозирги вақтда уларнинг сони 100 дан ортади. Оддий моддалар химиявий элементнинг эркин ҳолда мавжуд бўла оладиган бир тури бўлиб, улар асосан бир элемент атомларидан тузилган бўлади. Уларнинг сони беш юзтага яқин. Мураккаб моддалар (химиявий бирикмалар) маълум нисбатларда иккى ёки ундан ортиқ элементларнинг ўзаро бирикниши натижасида вужудга келади. Бундай моддалар табиатда кўп учрайди. Аралашмалар ҳам табиатда кўп тарқалган, бироқ улар ўз хоссалари билан химиявий бирикмалардан фарқ қиласи. Баъзи аралашмалардаги алоҳида модда миқдорини оптик микроскопларда ҳам аниқлаб бўлмайди. Аралашмаларга тоғ жинсли, лойка ва минерал қазилма бойликлари мисол бўла олади.

* Энгельс Ф. Табиат диалектикаси. Марксча-ленинча философия хрестоматияси. Қитувчи нашриёти, Тошкент, 1971, 398-бет.

Химия тарихидан қисқача маълумот. СССР да химия фани ва саноатининг ривожланиши. Химия фан сифатида XIX асрда вужудга келди. Буюк рус олими М. В. Ломоносов дастлаб химияни «аралаш жисмда буладиган ўзгаришлар» ҳақидаги фан сифатида таърифлади. У модда тузилишининг корпуксулар назариясини яратиб, ҳозирги замон атом-молекуляр таълимотига асос солди. Бу билан ўзининг замондошларидан анча илгарилаб кетди.

М. В. Ломоносов ўзи ташкил этган химия лабораториясида кўпгина тажрибалар ўтказиб, 1748 йили массанинг сақланиш қонуни кашф қиласи. Бу қонун ҳозирги вақтда қўйидагича таърифланади:

«реакцияга киришган моддаларнинг массаси реакция натижасида ҳосил бўлган моддаларнинг массасига тенг».

М. В. Ломоносов ўзи кашф этган бу қонунни ёпиқ ампулаларда металларни куйдириб ўтказган тажрибаларида исботлади.

Орадан қирқ йил ўтгач, француз олими Лавуазье массанинг сақланиш қонунини ўз тажрибаларида яна бир бор тасдиқлади. У химиявий реакцияларда моддаларнинг умумий массасигина эмас, балки ўзаро бирикётган моддалар таркибига кирувчи ҳар бир элемент массаси ҳам сақланишини исботлади. 1905 йили А. Эйнштейн жисм массаси (m) билан унинг энергияси (E) орасида қўйидаги ишебат билан ифодаланувчи бобданиш борлигини кўрсатди:

$$E = mc^2$$

бу ерда c — нурнинг вакуумдаги тезлиги, у $2,997925 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ ёки тахминан $300\,000 \text{ км/с}$ га тенг. Бу Эйнштейн тенгламаси номи билан маълум бўлиб макроскопик жисмлар ва микрозаррачалар (электрон, протон ва бошқалар) га таалуқлидир.

Россияда 1861 йили А. М. Бутлеров томонидан химиявий тузилиш назариясининг кашф этилиши ва 1869 йили Д. И. Менделеев томонидан элементлар даврий системасининг эълон қилиниши химиянинг ривожланишига буюк ҳисса бўлиб қўшилди. Ушбу кашфийётлар туфайли 40 дан ортиқ янги элемент топилди, минг-минглаб янги синтезлар амалга оширилди, табиат яратмаган ажойиб хоссали бирикмалар вужудга келтирилди. Утда қўймайдиган полимерлар, ҳосилга ҳосил қўшуви органик ва минерал ўғитлар, қишлоқ ҳўжалик зараркунандаларига қарши ишлатиладиган ғербицидлар, дори-дармон, синтетик кийим-кечак, сув остида ишлатишга мўлжалланган кабель симлар химия туфайли вужудга келди.

В. И. Ленин Совет ҳокимиятининг дастлабки кунлариданоқ химия фани ва саноатининг ривожланиши ҳақида ғамхурлик қилди. Партия ва ҳукуматимиз қабул қилган қарорлар туфайли Ваганимизда биринчи бўлиб синтетик каучук яратилди ва саноатни ёки амалга оширилди. Үғит саноатининг асоси бўлган аммиак минг тонналаб ишлаб чиқарила бошланди, кўплаб цемент, қурилиш материаллари, медицина ва қишлоқ ҳўжалиги пре-

паратлари яратилди. Ҳозир химия саноати ишлаб чиқараётган маҳсулотлардан фойдалаимаётган бирор соҳани кўрсатиш қнийин.

Химия фани ва саноатининг бениҳоя катта одимлар билан ривожланаётганинги республикамиз — Ўзбекистон мисолида қўришнинг ўзи кифоядир. Совет Иттифоқининг қатор йирик химия ишлаб чиқариш бирлашмалари, ўнлаб заводлар, цех ва корхоналар, турли хил маҳсулотлар ишлаб чиқармоқда. Бу корхоналарда ишлаб чиқарилётган маҳсулотлар иттифоқимиздагина эмас, балки чет элларда ҳам маълум ва машҳурдир. Республикаизда жойлашган б 6 та химия йўналишидаги илмий-тадқиқот институти, олий ўқув юртларидағи факультет, кафедра ва тармоқ илмий ташкилотларида химиявий проблемалар ҳал этилмоқда.

Кейинги ўн йиллар мобайнида химия саноати маҳсулотлари ишлаб чиқариш ҳажми салкам беш баравар ошгандики, бу улардан жуда кўп соҳаларда фойдаланиш имконини яратди.

Партиямиз XXVII съезди мамлакатимизда химия фани ва саноатини жадал ривожлантириш, хусусан химия корхоналарининг қувватини янада ошириш, маҳсулот сифатини кутариш, СССРнинг озиқ-овқат Программасини бажаришда химия ютуқларидан амалий фойдаланиш вазифаларини қўйди. Табиий газ, тошкўмир, нефть, конденсат ва бошқа хомашёлардан фойдаланиш самараси юқори кутарилади. Биотехнология ривожлантириллади, чиқитсиз технологияга кенг йўл очилади, чорвачилик маҳсулотларининг маҳсулдорлиги, қишлоқ хўжалик экинлари ҳосилдорлиги ошириш нинг химиявий воситаларини ишлаб чиқариш кучаяди. Қисқача қилиб айтганда, химия ютуқларидан халқ хўжалигининг барча соҳаларида борган сари кўп ва самарали равишда фойдаланилади.

1-БОБ. УМУМИЙ ВА АНОРГАНИК ХИМИЯНИНГ УМУМИЙ ТУШУНЧАЛАРИ

1.1. ЎЛЧОВЛАР ВА БИРЛИКЛАРНИИГ МЕТРИҚ СИСТЕМАСИ

Миқдорий ўлчовлар катта аҳамиятга эга эканлигини XVIII асрда Лавуазье курсатиб утганди. 1881 йили метрик системага асосланган бирликларининг СГС системаси (узуиллик бирлиги — сантиметр, масса бирлиги — грамм, вақт бирлиги — секунд) қабул қилинди. Ҳозирги вақтда ўлчовларни миқдорий топиш мақсадида турли приборлардан фойдаланилади. Фанда қулланиладиган стандартлар эса бирликларнинг метрик системасида ифодаланади. Амалиётда метрик система ва ундан келиб чиқадиган бирликлардан фойдаланиш кўзда тутилади. Булар энди халқаро миқёсда қабул қилинган.

«Халқаро бирликлар системаси»—СИ (Sisteme Internationale — SI) фан ва техниканинг барча соҳалари учун физик катталикларнинг ана шундай универсал системаси бўлиб, у 1960 йили ўлчов ва тарозилар XI Бош конференциясида қабул қилинди. Бу системада олтига асосий, иккита қўшимча катталик ва шуларга мос ҳолда олтига асосий, иккита қўшимча бирлик ҳамда жуда кўп ҳосилавий катталниклар ва уларга мос бирликлар қабул қилинган. 1971 йили ўлчов ва тарозилар XIV Бош конференциясида Халқаро бирликлар системасининг еттинчи асосий бирлиги сифатида моль қабул қилинди ҳамда унга қўйидаги ча таъриф берилди: «Моль — массаси 0,012 кг бўлган ^{12}C углеродда қанча атом бўлса, таркибида шунча структуравий элементи бўлган модда миқдоридир. «Масса» ва «модда миқдори» бир хил тушунча эмас. 1-жадвалда СИ системасидаги асосий бирликлар ва уларнинг таърифи келтирилган.

СИ системасининг асосий бирликларини аниқлаш учун қўлланиладиган дастлабки стандартлар улар қайтадан ўлчандан айнан тақорорланганлиги ва аниқ ўлчовларда қўлланилиши мумкинлигига қараб танланган. Масалан, килограмм Франциядаги Севра шаҳрида жойлашган тарози ва ўлчовлар Халқаро бюросида сақланувчи платина-иридий цилиндр стандарт массаси сифатида белгиланган. Метрик системада қўлланилуви ўнлик каср ёки ўнлик қисмлар учун асосий номларга қушимчалар қўшиб ишлатилади. Буларнинг айримларин 2-жадвалда келтирилган.

СИ системаси асосий бирликлери ва тарифи

	Каталог номи	Бирлик белигиси	Тарифи
1	Моляр мағса	кг/моль	Микдори 1 моль булган 1 кг модданинг моль массаси
2	Моляр ҳажми	$m^3/\text{моль}$	1 m^3 ҳажмини эгаллайдиган 1 моль модданинг моль ҳажми
3	Химиявий реакциянинг иссиқлик эффекти	Ж	Турли химиявий реакциялар натижасида 1 Ж энергияга эквивалент микдорда ҳосил буладиган иссиқлик эффекти.
4	Моляр ички энергия	Ж/моль	Ички энергияси 1 Ж га тенг булган 1 моль модданинг энергияси
5	Моляр энталпия	Ж/моль	1 моль химиявий модданинг 1 Ж энергияга эквивалент энталпияси
6	Химиявий потенциал	Ж/моль	1 моль модданинг 1 Ж энергияга эквивалент химиявий потенциали
7	Химиявий мойиллик	Ж/моль	1 моль модданинг 1 Ж энергияга эквивалент мойиллиги
8	Активлаш энергияси	Ж/моль	1 моль модданинг химиявий рапидия процессида 1 Ж энергияга эквивалент активлаш энергияси
9	Моляр иссиқлик сиғими	Ж/моль. К	Иссиқлик сиғими 1 Ж/К булган 1 моль модданинг моляр иссиқлик сиғими
10	Моляр энтропия	Ж/моль. К	Энтропияси 1 Ж/К иссиқлик сиғимига эквивалент 1 моль модданинг моляр энтропияси
11	Масса концентрация	кг/ m^3	1 m^3 ҳаждыда массаси 1 кг модда булган эритма концентрацияси
12	Процент концентрация	%	100 г ҳэртмада эриган химиявий мозданинг граммларда ифодаланган микдори
13	Моляр концентрация	моль/л	1 л ҳэртүвчидаги 1 моль модданинг эриши натижасида ҳосил булган эритма
14	Моль концентрация	моль/кг	1 кг ҳэртүвчидаги 1 моль модданинг эриши натижасида ҳосил булган эритма
15	Нормал концентрация	Экв/ m^3	1 m^3 ҳаждыда 1 эквивалент модда булган эритма концентрацияси
16	Оsmотик босим	Па	Ярим ўтказгичлардаги 1 Па босимга эквивалент булган осмотик босим
17	Диффузия коэффициенти	m^2/c	Концентрация градиенти 1 m^{-4} бүлгандага 1 с вақт ичилга 1 m^2 юзадан ғорадиган заррачанинг диффузия коэффициенти
18	Химиявий реакциянинг тезлиги	моль/ $m^3 \cdot c$	1 с вақт ичилга ҳэртмадаги дастлабки моляр концентрацияси 1 моль/ m^3 га ўзгарадиган мономолекуляр химиявий реакциянинг уртача тезлиги
19	Катализаторнинг активлиги	моль/кг·с	1 с вақт ичилга ҳэртмадаги дастлабки моляр концентрацияси моль/кг га ўзгарадиган реакциянинг тезлиги

№	Катталик номи	Бирлик белгиси	Татрифи
20	Диполь моменти	Кл. м	Кучтаганлиги бирга тенг бўлган бир жинсли электр майдонида механик момент ҳосил қила оладиган электр кучи
21	Қутбланувчалик	Кл. м ² /В	1 м ² юзага таъсир эта оладиган электр кучланганлик
22	Оксидланиш- қайтарилиш потенциали	В	1 моль модданинг оксидланиш- қайтарилиш реакциясига киришганда ҳосил бўлган кучланганлик
23	Нурланиш интенсивлиги	Вт/м ²	1 м ² юзага қуввати 1 Вт бўлган нурланиш тушгандаги интенсивлик
24	Квантлар оқимининг зичлиги	C ⁻¹ ·m ⁻²	Оқимга тик бўлган 1 м ² юзадан 1 с вақт ичда ўтадиган квантлар сони е — электроннинг элементар зарядидан олинган каррали заряд киймати
25	Элементар электр заряд	Кл	Химиявий боғланишини узиш учун сарф бўлган энергия
26	Боғланиш энергияси	Ж	Атомнинг дастлабки микдорининг ярмиси емириладиган вакт
27	Ярим емирилиш даври	С	

2- жадвал

Методик системада ишлатилувчи күшимчалар

Күшимча	Белгиланиши	Соти миқдори	Мисоллар
Мега	М	10 ⁶	1 мега метр (Мм) = 1 · 10 ⁶ м
Кило	К	10 ³	1 километр (км) = 1 · 10 ³ м
Деци	Д	10 ⁻¹	1 дециметр (Дм) = 0,1 м
Сантиметр	С	10 ⁻²	1 сантиметр (см) = 0,01 м
Милли	М	10 ⁻³	1 миллиметр (мм) = 0,01 м
Микро	МК	10 ⁻⁶	1 микрометр (мкм) = 1 · 10 ⁻⁶ м
Нано	Н	10 ⁻⁹	1 нанометр (нм) = 1 · 10 ⁻⁹ м
Пико	П	10 ⁻¹²	1 пикометр (пм) = 1 · 10 ⁻¹² м

Куйндаги 3- жадвалда асосий физик-химиявий катталиклар келтирилган.

3- жадвал

Баъзи физик-химиявий катталиклар миқдори ва белгиси

Катталик номи	Катталик миқдори ва белгиси
Массанинг атом сирлиги	1 м. а. б. = 1,66057 · 10 ⁻²⁷ кг
Электрон заряди	0,022169 · 10 ²³ М. а. б. = 1 кг $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл.

протон массаси
Нейтрон массаси
Электрон массаси
Моляр газ дөмийсі
Больцман дөмийсі
Джулк дөмийсі
Фарадей дөмийсі
Вакуумда ёруғлук нүр тез
лиги
Логадро соңы
Пи саны (π)

$$\begin{aligned}m_p &= 100728 \text{ м. а. б.} = 1,67265 \cdot 10^{-24} \text{ г} \\m_n &= 1,00866 \text{ м. а. б.} = 1,67495 \cdot 10^{-24} \text{ г} \\m_e &= 5,48580 \cdot 10^{-4} \text{ м. а. б.} = 9,10953 \cdot 10^{-28} \text{ г} \\R &= 8,3144 \text{ Ж/К моль} = 0,082057 \text{ л. атм/К. моль} \\&\quad 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ Ж/К} \\&\quad 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Ж. С} \\&\quad 9,6485 \cdot 10^4 \text{ Кк/моль}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}c &= 2,997925 \cdot 10^8 \text{ м/с} \\N_0 &= 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \\\pi &= 3,14159265\end{aligned}$$

1.2. АТОМ-МОЛЕКУЛЯР ТАЪЛИМОТ

Атом-молекуляр таълимот асосларини биринчі булиб М. В. Ломоносов химияга татбиқ этди. У ўзиннинг «Математик химия элементлари» (1741 й.) номли мақоласида модда тузилишининг корпускуляр назариясини эълон қилди. Бу назария химия фанининг ривожланишида мұхим аҳамиятга эга. («Корпускуляр» сузи ҳозирги молекула терминига мос келади.) М. В. Ломоносов фикріча, барча моддалар майда заррачалардан таркиб топган булиб, физик жиҳатдан бүлинмайди ва ўзаро тортишиб турады. Модданинг хоссалари хусусан унинг агрегат ҳолати шу зарралар хоссаси билан аниқланады, яъни моддалар хоссаларининг ҳар хилдиги заррачалар хоссаларининг турлича бўлишига ва ўзаро боғланиш усулига боғлиқ бўлади.

Атом-молекуляр назарияга мувофиқ барча моддалар «корпускула»лардан тузилган булиб, улар бир-биридан фазо оралығы билан ажралган ва тұхтосыз ҳаракатда бўлади; корпускулалар ҳам ўз навбатида «элементлар»дан (бизнингча атомлардан) таркиб топган, аниқ масса ҳамда ўлчамга эга, оддий моддаларнинг корпускулалари бир хил элементлардан, мұраккаб моддаларники эса турлы элементлардан тузилган. Корпускулалар бошқа механик жисмлар каби ҳаракатда бўлади. Жисмларнинг исиш ёки совиши ҳодисалари корпускулаларнинг ҳаракати натижасида соидир бўлади, деб тушунтирилди. Модданинг ўзгариши корпускулалар ҳаракати билан тушунтирилар экан, химиявий ўзгаришлар ҳам химиявий усуллар билан бир қаторда физик ва математик усуллар ёрдамида ўрганилиши кераклиги таъкидланган эди. Ломоносов илгари сурган фикрлар янги асбоб ва ускуналар ёрдамида кейинчалик ўtkazilgan аниқ миқдорий тажрибалар ва фан қўлга киритган илмий далиллар асосида тұла исботланды. Ломоносовнинг металларни қиздириш буйича ўtkazgan тажрибаси француз олимни Антуан Лавуазье 1773 йили такрорлағанлығы ва олинган маълумотларнинг бир хиллиги қизиқарлы бўлди. Лавуазье идиш ичида металл билан реакцияга киришаётган газининг кислород эканлигини аниқлади. Идишда реакцияга кирмай қол-

гази газни азот деб атади. Лавуазьенинг ённш ҳодисасини аниқ-лаб берниши химиядаги күп ҳодисаларни түғри тушунишга олиб келди. Аввало бу флогистон назариясига катта зарба булди. Күйинди ва флогистондан иборат деб қаралган металлар оддий моддалар бўлиб чиқди. Аксинча күйинди ёки «ерлар» эса мураккаб бирикмалар сифатида қаралиши керак бўлиб қолди. Шунда сув ҳам мураккаб бирикма (у водороднинг кислород билан бирикма) си эканлиги исботланди. Ҳавонинг кислород билан азотдан ташкил топганлиги, азот ёнишга ёрдам бермаслиги амалда тасдиқланди. Илгари элементлар деб ҳисоблаб келинган сув ҳаво, куйиндилар мураккаб моддалар ёки жуда бўлмаганда ара лашмалар эканлиги аниқланди. Ҳақиқий элементлар металлар, кислород, азот, водород, олтингугурт ва бошқалар бўлиб чиқди. Булар химиявий жиҳатдан бўлинмайдиган моддалардир.

А. Лавуазье, М. В. Ломоносов таълимотини тўлдириб, фанда катта ишлар қилишига қарамай, иссиқликни «оғирлиги бўлмаган» (ҳозирги ибора билан массасиз) элемент деб қаради, уни «теплород» деб аташгача бориб етди ва элементлар рўйхатига киритди. Бу хато фикр эди, албатта.

Ломоносов ишларидан ярим аср кейинроқ инглиз олими Ж. Дальтон ўзининг физик-химиявий тадқиқотлар асосида модда тузилишининг атомистик таълимотини яратди. Бу таълимотга кўра моддалар ниҳоятда майда заррачалар — атомлардан тузилган, булар янада кичикроқ заррачаларга бўлина олмайди; ҳар қайси химиявий элемент фақат ўзига хос «оддий» атомлардан тузилган бўлиб, булар ўзга элемент атомларидан фарқланади, яъни ҳар бир элементнинг атоми ўзига хос масса ва ўлчамга эга бўлади; химиявий реакция пайтида турли элементларнинг «оддий» атомлари ўзаро аниқ ва ўзгармас бутун сонлар нисбатида бириниб «мураккаб» атомларини ҳосил қиласди: ҳар хил хоссаларга эга бўлган атомларгина фақат ўзаро бирика олади, бир элемент атомлари сира ҳам ўзаро химиявий реакцияга киришмайди, улар фақат бир-бирндан қочади.

Дальтон газларнинг порциал босими ва каррали нисбатлар қонунини кашф этди. У химиявий элемент тушунчасини аниқ таърифлади: «Химиявий элемент бир хил хоссалар билан характерланадиган атомлар туридир».

Дальтон химияга «атом-масса» тушунчасини киритди, водороднинг атом массасини шартли равишда бирга teng деб қабул қилинши таклиф қилди.

Дальтон таълимотида оддий моддаларнинг молекулалари булишини инкор қилишдек катта хатога йўл қўйилган эди. У бир элементнинг бир атоми иккинчи элементнинг фақат бир атоми билан бирикади, деб ўлади. Бундай ҳолда сув формуласини битта кислород ва битта водород (OH) дан, бензолни битта углерод ва битта водород (CH) дан тузилган деб, шундай формулалар кўринишида ёзиш керак бўларди. Мураккаброқ формулали сульфат ва нитрат кислоталар, мармар тош, минераллар, қанд моддалари ва целлюлозаларни ёзиш имконига эга бўлмаган бўлардик.

Бу Дальтоннинг иккинчи катта хатоси ва таълимотидаги камчилиги эди. Бу борада М. В. Ломоносов таълимоти Дальтон таълимотидан устунлиги бутун дунёда тан олинганинги эътироф этамиз.

1.3. ХИМИЯВИЙ ЭЛЕМЕНТ ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Химиявий элемент оддий ва мураккаб моддаларнинг таркибий қисми ҳисобланади. Химиявий элемент ядро заряди бир хил бўлган атомлар йигинидан иборат. Ҳозирги вақтда 107 химиявий элемент маълум бўлиб, улардан 89 таси табиатда учрайди, қолганлари эса ядро реакциялари натижасида сунъий равишда олинган. Химиявий элементлар даврий системасининг асосчиси Д. И. Менделеев таърифича: «химиявий элемент — оддий ва мураккаб моддалар таркибига кирадиган ва маълум атом массага эга бўлган атомлар туридир».

Элементлар орасидаги ўзаро боғлиқлик даврий системада ўз аксини топган. Элементнинг атом номери протон заряди бирлигига ифодаланган ядро зарядига; сон жиҳатдан эса атом ядросидаги протонлар сонига тенг. Элемент ядросидаги нейтронлар сони протонлар сонидан фарқ қилиши мумкин. Масалан, водород изотопи тритий (H_3) да бир протон, икки нейтрон ва бир электрон бор.

Ядроси аниқ протонлар ва нейтронлар сонига эга атом нуклид дейилади. Ядродаги протонлар ва нейтронларнинг умумий сони масса сони деб юритилади.

Химиявий элементнинг нисбий атом массаси унинг табиатда тарқалиши ҳисобга олинган табиий изотоплари массаларининг ўртача миқдорига тенг. У одатда массанинг атом бирлиги (м. а. б) да ифодаланади. Бунинг учун ^{12}C атом нуклиди массасининг $\frac{1}{12}$ улуши қабул қилинган. Массанинг атом бирлиги тахминан $1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг га тенг.

Химиявий элементларнинг табиатда мустақил мавжуд бўла оладиган шакли оддий модда тушунчасига мос келади. Ҳар бир химиявий элемент атоми ўз бирималарида ўзига хос оксидланиш даражаларини намоён қиласи. Химиявий реакцияларда бу элементлар сақланади, бунда атомларнинг ташки қобиқларидаги электронлар қайтадан тақсимлангани ҳолда атом ядроси ўз холича сақланаб қолади.

Химиявий элементлар *металл* ва *металлмасларга* бўлинади. 22 та металлмас элемент (H , B , C , Si , N , P , As , O , S , Se , Te , галогенлар ва инерт газлар) бўлиб, қолганлари эса металлардир.

1.4. ТОЗА МОДДАЛАР ВА АРАЛАШМАЛАР

Табнатдаги минглаб моддалар ҳозиргacha бизга маълум бўлган 107 химиявий элементдан таркиб топган. Уларнинг ҳаммаси ҳам ўта зарур моддалар бўлмаслиги мумкин. Ер қаъридан қазиб олинадиган фойдали қазилмалар асосан беш элемент: кислород.

кремний, алюминий, темир ва кальцийдан таркиб топган. Инсон оғизмининг 90 проценти асосан уч элемент — кислород, углерод ва водороддан ташкил топган. Шунингдек 20 га яқин элемент табиатда жуда оз миқдорда учрайди ёки лабораторияларда олинган. Улар топилиши қийин ва ноёб элементлар ҳисобланади.

Табиатда соф ҳолда олтин, кумуш, платина ём билари учрайди. Углерод, олтингурут, симбов баъзи элементлар ҳам нисбатан тоза ҳолда учрайди. Қолган элементлар табиатда асосан аралашмалар ва минераллар таркибида учрайди.

Моддаларни тозалашнинг замонавий усуллари ҳақида тушуғча. Химиклар кўпинча аралашмалар билан иш курадилар. Аралашмалардан тоза моддани ажратиб олишда фильтрлаш, ҳайдаш ва хроматография усулларидан фойдаланилади.

Майдо кўп тешикли тусиқ орқали суюқликлардан қаттиқ зарражаларни ажратиб олиш усули фильтраш дейилади. Ичимлик сув қум ва лойқадан ана шундай оддий йўл билан тозаланади. Эритмалардан моддаларни ажратиб олишда эрувчанлиги ҳар хиллигидан ҳам фойдаланилади. Масалан 10 г ош тузи ва 10 г ичимлик сода аралашмасини бир-биридан ажратиш учун уни 70°C гача иситилган 100 мл сувда эритиш ва кейин температурани 0° гача совниш керак. Температура пасайтирилганда ош тузининг эрувчанлиги деярли ўзгармайди, у эритмада қолади, ичимлик сода эса 0°C атрофида эритмадан деярли қаттиқ ҳолда ажралади. Кейин уни эритманни фильтрлаш йўли билан ажратиб олиниади.

Ҳайдаш (дистиллаш) усули моддаларнинг учиш хусусияти ҳар хиллигига асосланган. Денгиз сувидан ичимлик суви олиш мақсадида сув маълум вақт ичидан қайнатилади. Сув буғи бошқа идишга ўтказилиб конденсалланади. Туз ҳайдалаётган идиш тагида қолади. Буғ конденсалтанишидан ҳосил бўлган суюқлик дистиллят дейилади. Ҳайдаш усулида фракцион колонналардан ҳам фойдаланилади. Бу усул бир-биридан ажралиши қийин ёки қайнаш температураларни яқинроқ бўлган суюқликларни бир-биридан ажратиш учун қулланилади. Нефтни ҳайдашда шундай колонналар ишлатилади. Нефть сифатига қараб бензин 60—150°C атрофифа, керосин 150—250°C да, сурков мойлари 250—350°C да ажратилади. Дизель ёқилғиси, мазут, вазелин ва бошқа маҳсулотлар ҳам маълум температурада ҳайдалиб, фракцияланади. Қолдиқ булиб смола (битум) қолади.

Ҳозирги вақтда турли аралашмалар (суюқликлар аралашмалари, суюқлик ва газ аралашмалари ва ҳоказо) таркибидаги моддаларни бир-биридан ажратишида хроматографик усули кенг қўлланилмоқда. Бу усул моддаларнинг қаттиқ ҳолатдаги инерт материалларда адсорбциланиш хусусиятига асосланган. Инерт материал (сорбент) сифатида алюмосиликатлар, инзен ғишти, пемза, чинни кукуни, қум ва бошқалар ишлатилади. Моддаларнинг адсорбциланиш тезлигига мувофиқ олинган хроматограммалар асосида қилинган ҳисоблар бўйича аралашмадаги

у ёки бу модданинг миқдори аниқланади. Хроматографик анализнинг афзаллиги шундаки, у секунд ёки минутлар ичидаги ўтказилади. Бу усулдан саноат корхоналарида узлуксиз равишда ўтказиладиган анализ ва контрол мақсадларида ҳам фойдаланилади. Хроматографик усул аралашмада қанча модда бўлса, ҳам масини аниқлашга имкон беради. Аралашмадаги 20—30 моддани бир йўла бир неча дақиқаларда аниқлашнинг хроматографик йўли «экспрес — усул» деб ҳам юритилади. Шу билан бирга саноатда колонкали хроматография усули ва қоғоздаги хроматография усули ва бошқа усуллар ҳам қўлланилади.

1.5. АНОРГАНИК БИРИКМАЛАР НОМЕНКЛАТУРАСИ

Химиявий бирикмаларнинг бенихоятда кўплиги (уларнинг сони 4 миллиондан ортиқ) уларни маълум тартибда аниқ номлашни талаб қиласди. Табиийки, буларнинг маълум бир қисми ўзининг хусусий номига эга (масалан, сув, аммиак каби). Лекин кўпгина бирикмаларни номлашда ҳар бир моддани информатив ёки систематик равишда номлашга имкон берадиган маълум қондаларга амал қилинади.

Дастлабки номенклатура системаси анорганик ва органик бирикмалар орасидаги тафовутни курсатиш асосида тузилган эди. Бақт ўтиши билан бундай номенклатура талабга жавоб бера олмай қолди. Анорганик моддалар кўпроқ жонсиз табиатга, органик моддалар эса жонли табиатга ҳамоҳанг равишда номлангани ҳам маълум. Анорганик моддалар номенклатурасида бундай бирикмалар шартли равишда иккى қисмга «мусбат» ва «манфий» қисмларга бўлинади. Ион бирикмалар мусбат ва манфий зарядли атомлар ёки атомлар группаларидан таркиб топади.

Ион бирикмаларда ионлар катион ва анион сифатида мавжуд. Оддий катионларни кўпинча металл элементлари ҳосил қиласди. Улар элемент номи билан аталади. Масалан, Na^+ — натрый иони, Ca^{2+} — кальций иони, Fe^{2+} — темир (II) иони, Fe^{3+} — темир (III) иони ва ҳоказо. Оддий анионларга F^- — фторид- ион, O^{2-} — кислород- ион, S^{2-} — сульфид- ион, N^{3-} — нитрид- ионларни мисол қилиб курсатиш мумкин.

Оксианионларда кислород кам бўлганда уларнинг номи — ит. кўп бўлганда — ат қўшимчаси билан тугайди: NO_2^- — нитрит- ион, SO_3^{2-} — сульфит- ион; NO_3^- — нитрат- ион SO_4^{2-} — сульфат- ион каби.

Кислоталар учун эски номенклатура сақланиб қолган. Буларни водород иони (ёки бир неча шундай ион тар) ва oddий ёки комплекс аниондан ташкил топган деб қаралади. Агар кислоталар таркибида oddий анион бўлса, улар қўйидаги мисолларда келтирилганидек номланади. Муҳим кислоталар номи шу кислоталар таркибидаги анионлар номидан келтириб чиқарилади; чунончи, HCl — хлорид кислота; H_2S — сульфид кислота, HClO — гипохлорит кислота, HClO_2 — хлорит кислота, HClO_3 — хлорат кислота ва HClO_4 — перхлорат кислота.

2-Б О Б. АТОМ ТУЗИЛИШИ

2.1. АТОМЛАР

Хозирги вақтда моддалар бир-биридан элементар заррачалар—протонлар, нейтронлар таркиби қараб фарқланади. Охирги ўн йил мобайнида катта қувватга эга бўлган тезлатгичлар кашф этилиши ва космик нурлар таркибини анализ қилиш натижасида 200 дан ортиқ элементар заррачалар борлиги аниқланган. Шу сабабли кўпинча «элементар заррачалар» тушунчasi ўрнига «функционал заррачалар» термини ишлатилмоқда.

Химиявий элементнинг хоссаларини сақловчи энг кичик заррача атом дейилади.

Модданинг хоссаларини ўзида сақлайдиган, бир нечта атомдан таркиб топган ва мустақил мавжуд бўла оладиган энг кичик заррача молекула деб аталади.

Атом — протонлар ва нейтронлардан таркиб топган мусбат зарядланган ядродан ва унинг атрофида ҳаракатланадиган манфий зарядли электронлардан иборат. Кўпгина атомлар барқарор бўлиб, жуда узоқ муддат ўз ҳолатини сақлай олади. Лекин баъзи атомлар маълум вақтдан кейин ядрода буладиган ўзгаришлар туфайли бошқа атомларга айланиб кетади. Бундай атомлар радиоактив атомлар деб аталади. Атом электроннейтрал бўлиб, ядро атрофидаги электронларнинг умумий сони ядронинг мусбат зарядига тенг. Агар атомдан бир ёки бир неча электрон чиқариб юборилса, мусбат зарядли ион — катион, атом электрон биринкириб олса, манфий зарядли ион — анион ҳосил бўлади. Атомдаги электронлар сони ва мусбат зарядланган ядро заряди айни атомнинг химиявий реакциядаги ролини характерлайди. Химиявий элемент — бир хил зарядли ядрога эга бўлган атомлардир. Ядро заряди элементнинг химиявий элементлар даврий системасида жойлашган ўрнини белгилайди; элементнинг даврий системадаги тартиб номери унинг атоми ядросининг зарядига тенг.

2. 2. АВОГАДРО СОНИ

Ҳар қандай элементнинг бир молидаги атомлар сони Авогадро сони деб аталади ва N_A ҳарфи билан белгиланади. Аниқ ўлчашлар бу соннинг $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ га тенг эканлигини кўрсатган. Ҳар қандай модданинг бир молида ҳам худди шунча молекула бўлади. Бу миқдор универсал ўзгармас қийматга эга бўлиб, углерод атоми массасининг ўн иккidan бир улуши билан характерланади ҳамда модданинг таркиби ва агрегат ҳолатига боғлиқ бўлади.

Авогадро сони ҳозирги вақтда бир-бирига алоқадор бўлмаган 60 га яқин усул билан аниқланади. Биз бу усуллардан иккита-сини кўриб чиқамиз.

1. Резерфорд усули. Бу усулни Резерфорд 1911 йили кашф этган. Радиоактив элементлар парчаланиши натижасида ўзидан заррачалар чиқаради. Бу заррачалар бирор моддага тўқнашиб

қаршиликка учрайди. Натижада ўзига иккита электрон биректириб олиб гелий атомига айланади. Ҳосил бўлган гелий миқдорини микрометод асоснда аниқлаш мумкин. Бир грамм радиининг бир йилда парчаланиши натижасида 159 mm^3 ёки бир секундда $5,03 \text{ nm}$ гелий ҳосил бўлиши тажрибада аниқланган. Гелий атоми ҳосил қиласидаги α -заррачалар кўз билан кузатиш мумкин бўлган энергия эффектига эга. Шунинг учун маълум миқдордаги радиоактив модда чиқарган α -заррачаларини ҳисоблаш мумкин. Масалан: 1 г радий бир секундда $13,6 \cdot 10^{10}$ та α -заррача чиқаради. Бизга маълумки, 1 моль гелий оддий шаронтда $22,4 \text{ л}$ ҳажмни эгаллади. Шунга асосланиб пропорция тузилади:

$$5,03 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ Не да} - 13,6 \cdot 10^{10} \text{ та атом бор.}$$

$$22,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \text{ Не да} - N_A \text{ та атом бор.}$$

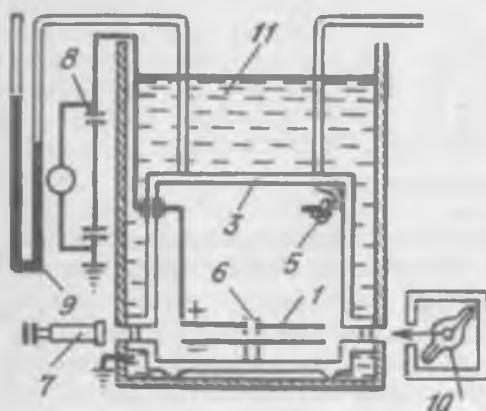
бу ерда

$$N_A = \frac{22,4 \cdot 10^3 \cdot 13,6 \cdot 10^{10}}{5,3 \cdot 10^{-9}} = 6,04 \cdot 10^{23}$$

атом. Топилган миқдор Авогадро сонидан жуда кам фарқ қиласиди. Бу фарқ α -заррачаларни кузатишида йўл қўйилган хато натижасидан келиб чиқкан.

2. Милликен усули. Авогадро тажрибасини биринчн булиб 1909 йили Милликен электронларнинг зарядини ўлчаш орқали амалга оширган. Милликен томонидан яратилган қурилма схемаси 2.1 расмда кўрсатилган.

Бу қурилма термостатга жойлаштири лган металлсимон камерага (3) ўрнатилган иккита (1, 2) латун пластиникадан ташкил топган конденсаторидан иборат. Пуркагич (5) ёрдамида тешикчадан (6) ўтиб конденсаторга тушадиган бир ғомчи мой тумани ҳосил қилинади. Ҳосил қилинган мой туманининг ҳаракатини кузатгич (7) орқали кузатиш мумкин. Камерадаги ҳаво рентген трубкасидан (10) юборилган рентген нурлари таъсирида ионланади. Натижада ҳосил бўлган мусбат зарядли ионлар мой томчинлари билан тўқнашиб зарядланади. Бу зарядланниш e_k билан белгиланади. Конденсатор пластиникаларида ҳосил бўлган кучланишини ўзgartирив, шундай қиймат танлаб олинадики, бу қиймат электр майдонида зарядланган томчининг тортишиш кучига тенг бўлсин, яъни



2.1-расм. Электрон зарядини ўлчашда қўлданиладиган милликен қурилмасининг схемаси.

1,2 — конденсатор пластиникалари; 3 — металл камера; 4 — термостат; 5 — мой пуркагич; 6 — пластинка тешикчада; 7 — куватчик яй; 8 — аккумулятор; 9 — манометр; 10 — рентген трубкаси; 11 — иссиқлик ўтиказмайдиган суюқлик (керосин).

$$mg = e_k E \quad \text{булади (2.1)}$$

бу ерда: m — томчи массаси;
 g — әркия түшиш төзгелеші;
 E — электр майдон күчләнеші.

Текис сиртли конденсатор учун электр майдон күчләнеші құйыдаги қийматтаға эга бўлади:

$$E = \frac{V}{d} \quad (2.2)$$

бу ерда V — пластинкага берилган күчләнеш;
 d — пластинкалар орасидаги масофа.

Биринчи ва иккинчи тенгламаны умумлаштирусак

$$e = \frac{mg \cdot d}{V} \quad (2.3)$$

Бу (2.3) тенгламадан томчининг массасини билган ҳолда e_k миқдорини топиш мүмкін (томчининг массасини электр майдонига киритмасдан туриб, ҳавода әркия түшиш төзлиги орқали аниқлаб олиш ҳам мүмкін).

Томчининг заряди ҳар доим электрон зарядига нисбатан карорали бўлишини Милликен аниқлади. Электрон зарядидан кичик бўлган томчи заряди кузатилмаган. Бунга сабаб, томчи битта, иккита, учта электронни (ёки ионни) үзи билан олиб кетиши мүмкін. Ҳеч қачон томчи электроннинг бир қисмими бириктириб ололмайди, чунки электрон бўлинмасдир. Шунинг учун томчининг энг кам қийматга эга бўлган заряди электрон зарядига тенг бўлади.

Милликен жуда кўп ўлчашлар натижасида электрон зарядининг миқдори $e_k = 4,77 \cdot 10^{-10}$ электростатик бирлик (ёки $1,603 \cdot 10^{-19}$ Кл) ка тенглигини аниқлади.

Хозирги вақтда бу миқдор жуда аниқ ҳисобланган бўлиб, $e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ э. с. б. (ёки $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл) га тенг деб қабул қилинган. Бу миқдор ўзгармас қийматга эга бўлиб, Авогадро сонини топишда қўлланилади.

Ҳақиқатан Фарадей қонунига мувофиқ электролиз процессида 1 моль-экт. модда ажратиб олиш учун әритмадан 96485 кулон электр энергия ўтказиш керак. Демак, хлорид кислота әритмасидан 1,008 г водород ва 35,453 г хлор ажратиб олиш учун 96485 кулон электр энергия сарф қилинади. Чунки водород хлорид әртмаси электролиз қилинганда электрон зарядига тенг бўлган H^+ ва Cl^- ионлари ҳосил бўлади. У ҳолда Фарадей сонини электроннинг заряд миқдорига бўлиб, 35,453 г хлор ёки 1,008 г водород неча атомдан ташкил топганлигини ҳисоблаб топиш мүмкін. Умуман бир моль ҳар қандай элементдаги атомлар сони Авогадро сонини характерлайди. У ҳолда,

$$N_A = \frac{E}{e} \quad (2.4)$$

бу ерда N_A — Авогадро сони

$$N_A = \frac{96485}{1,602 \cdot 10^{-19}} = 6,023 \cdot 10^{23}$$

Авогадро сони жуда катта қийматтаға эга. Масалан, агар биз ҳажми

0,3 см³ га тенг бүлган Авогадро соннга тенг шарчаларни яшикка жойлаштырсак, $0,3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 1,8 \cdot 10^{23}$ см³ = $18 \cdot 10^8$ км³ ҳажмни эгаллайдын. Бундай кубсімөн яшикнинг қирраси 565 км узунликка эга бүлган бұлар зди.

Шундай катта қийматта эга бүлган Авогадро сонидан химиклар учун иккита мүхим холоса келиб чиқади.

1. Оптик микроскопда жуда оз миқдордаги кичик заррача күзатылғанда ҳам у жуда күп атомлардан таркиб топған бұлади. Шунинг учун модда микроскопда узлуксиз намоён бұлаверади.

2. Ҳар қандай тоза модда таркибида ҳам оз миқдорда бүлса-да, турли элементларнинг атомлари қүшилған бұлади. Ҳозирғы вақтда таркибида бирорта ҳам бошқа элемент атоми бүлмаған абсолют тоза модда олиш мүмкін эмес. Лекин таркибида 10^{-5} — $10^{-8}\%$ гача құшимча элемент атомлари бүлған моддалар (кремний, германий) олишга әришилған. Бундай ҳолатда ҳам 1 г абсолют тоза модда таркибида миллиардлаб құшимча атомлар бўлар экан.

2.3. АТОМ МАССАСИ ВА ҮЛЧАМИ

Авогадро сонинн билған ҳолда ҳар қандай атомнинг граммда ифодаланған массасини ва үлчамини топиш мүмкін. Атом массаси Авогадро сонига бўлиш орқали топиш мүмкін:

$$m = \frac{A}{N_A} \quad (2.5)$$

У ҳолда водород атоми учун:

$$m_H = \frac{1,008}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,674 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Уран атоми учун эса

$$m_U = \frac{238}{6,023 \cdot 10^{23}} = 3,95 \cdot 10^{-23} \text{ г. га тенг бўлади.}$$

Қаттиқ ҳолатдаги 1 моль оддий модда эгаллаган ҳажмни Авогадро сонига булиб, битта атомга түғри келадиган ҳажм (V) ни аниқлаш мүмкін. Қаттиқ ҳолатдаги моддаларда атомлар бир-бирларига яқин жойлашғанлығи учун үлчашдаги қилинадиган хато кам бўлади. У ҳолда битта атомга түғри келадиган ҳажмни куб илдиздан чиқариб, атом диаметрини ҳам аниқласа бўлади.

Бундай ҳисоблашни мис атоми мисолида кўрайлил. Миснинг зичлиги $8,93 \text{ г/см}^3$ булғани учун бир моль миснинг ҳажми $\frac{63,55}{8,93} = 7,11 \text{ см}^3$ ни ташкил қиласди. Бундан бир атомга түғри келадиган ҳажмни топамиз:

$$V_{cu} = \frac{7,12}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,182 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$$

Мис атомининг диаметри эса

$$d_{cu} \approx \sqrt[3]{V_{cu}} = \sqrt[3]{1,182 \cdot 10^{-23}} = 2,28 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

ни ташкил қиласди ва атом радиуси $1,14 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ га тенг бўлади.

Атомлар ўлчамини жуда аниқлик билан ҳисоблаш учун, уларнинг қаттиқ модда кристалидаги жойлашган ўрнини билиш керак. Буни рентген структура анализи ёрдамида аниқлаш мумкин. Бундай усулда кўпгина металларнинг атомлари жиҳслашган шарчалар каби жойлашганлиги аниқланган.

Жиҳслашиб жойлашган шарчаларнинг ҳажми умумий ҳажмининг 74% ини ташкил этади. Шунга асосланиб кристаллдаги мис атоми радиусининг қийматини қўйидаги ҳисоблаш орқали аниқлаш мумкин.

$$V_{\text{Си}} = 1,182 \cdot 10^{-23} \cdot 0,74 = 0,872 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Бундан

$$r_{\text{Си}} = \sqrt[3]{\frac{\frac{3}{4} \cdot V_{\text{Си}}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0,872 \cdot 10^{-23}}{4 \cdot 3,14}} = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

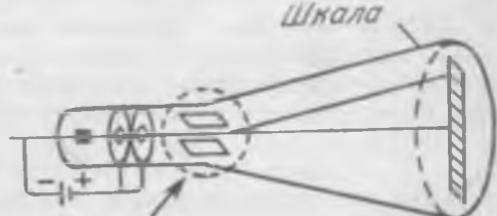
Кўриниб турибдик мис атоми радиусининг аниқ қиймати юқоридаги тахминий топилган қийматидан унча катта фарқ қилмайди. Шуни айтиб ўтиш керакки, кристаллдаги атом уни ўраб турган бўшлиқ билан аниқ чегара сиртига эга эмас. Шунинг учун атом ўлчамлари шартли белгиланади. Атом ўлчамларн дейилганда оддий модда кристалидаги атом радиусини тушуниш керак. Атом радиуси эса қўшни атомлар ядролари орасидаги масофанинг ярмига тенгdir. Ҳамма атомларнинг радиуси 10^{-9} нм билан ўлчангани учун, модданинг тузилиш назариясида ҳисоблашларни соддалаштириш мақсадида яхлитланган бирлик қабул қилинган. Бу бирлик нанометр деб аталади ва нм ҳарфи билан белгиланади. Демак, мис атом радиуси $r_{\text{си}} = 0,128$ нм.

Миснинг бир миллион атомини кетма-кет жойлаштириб чиқсан фақатгина $2,6 \cdot 10^{-4}$ м масофани эгаллади.

2.4. АТОМНИНГ ТАРКИБИЙ ҚИСМИ – ЯДРО ВА ЭЛЕКТРОНЛАР

Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, химиявий элементларнинг атомлари ядродан ва унинг атрофида ҳаракатланадиган электронлардан таркиб топган. Утган асрнинг ўрталарида заррачалар оқими ҳосил қилингандан кейингина электронларнинг хоссаси ўрганилган. Бунда биринчи навбатда электрон зарядининг унинг массасига нисбати ўлчанган. Бу миқдор электронлар оқимининг электр ва магнит майдон таъсиридан четга чиқишини аниқлаш орқали белгиланган. Бундай тажрибани биринчи бўлиб, 1897 йили Томсон ўзи ишлаб чиқкан асбобида ўтказди (2.2-расм).

Тажриба натижаларига асосланиб $e/m_e = 5,273 \cdot 10^{-17}$ электростатик бирлик грамм (э. с. б/г) га teng эканлигин аниқланган.



2.2-расм. Электронларнинг e/m миқдорини аниқлайдиган асбоб схемаси.

Электрон зарядининг миқдори юқорида кўрсатилган усул билан аниқланади. Электрон заряди e ва e/m_e нинг миқдорини билган ҳолда электрон массасини ҳисоблаб топиш мумкин, яъни

$$m_e = 0.91095 \cdot 10^{-27} \text{ г.}$$

Электрон массасини белгилаш учун, уни юқорида ҳисоблаб топилган водород атоми массаси билан таққослаб курамиз:

$$\frac{m_e}{m_H} = (0.9108 \cdot 10^{-27}) / (1.674 \cdot 10^{-24}) = \frac{1}{1837}.$$

Демак, электроннинг массаси энг енгил ҳисобланган водород атомининг массасидан 1837 марта кичик экан. Шундай қилиб, атомнинг ҳамма массаси ядрога жойлашганинг ишонч ҳосил қилиш мумкин. Ядронинг үлчами эса жуда кичик. Агар атом үлчами тахминан 10^{-10} нм бўлса, у ҳолда атом ядроининг радиуси тахминан 10^{-14} — 10^{-15} нм булади. Зарядланган заррачаларда ядро ва электронлар ўз атрофида электр майдон ҳосил қиласди.

Атомда ядро борлигини биринчи бўлиб 1909—1911 йилларда Резерфорд аниқлаган. Металл пластинкалар сиртига α -заррачалар ёғдиринб, уларнинг металлдан ўтиш йўлларини текшириш натижасида ажойиб иатижалар кузатилган. Ёғдирилган α -заррачаларнинг кўпчилик қисми металл пластинкадан тўппа-тўғри ўтиб кетаверади, заррачаларнинг жуда оз қисми ўзининг дастлабки йўлидан маълум бурчакка оғади, лекин баъзи заррачалар (ун мингтадан биттаси) дастлабки нулидан қарама-қарши томонга қайтади. Бу ҳодисани фақат α -заррачаларнинг мусбат зарядланган ядро билан тунашини натижаси деб тушунтириш мумкин.

Атом ядрои иккى элементар заррачалар — протон ва нейтронлардан тузилган. Ядроннинг бундай тузилишга эга эканлигини 1932 или Д. Д. Иваненко, Е. Н. Гапон ва Гейзенберглар асослаб берганлар. Протоннинг массаси тахминан бир м.а.б га, заряди +1 га тенгdir.

Нейтрон электронейтрал бўлиб, унинг массаси тахминан протон массасига тенгdir. Протон массаси электрон массасидан 1936,12 марта, нейтроннинг массаси эса 1838,65 марта каттадир. Ядроннинг заряди ядродаги протонлар сони билан аниқланади. Ядродаги протонлар сони Z ва нейтронлар сони N ларнинг изотоплари массаси сони A га тенг бўлади.

$$A = Z + N$$

Элементнинг ядро зарядлари бир хил бўлиб, атом массалари билан бир-бираидан фарқ қиласидиган атомлар шу элементнинг изотоплари дейилади. Маълум элементнинг изотоплари бир-бирларидан атом ядроидаги нейтронлар сони билан фарқланади.

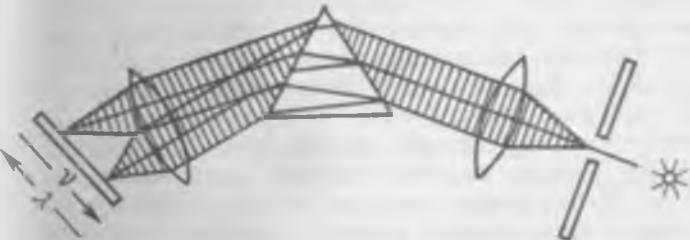
2.5. АТОМ СПЕКТРЛАРИ

Химиявий элементларнинг спектрларини ўрганишга доир тажрибаларда тўпланган маълумотлар атомнинг тузилиши назариясини яратишга асос қилиб олинган далиллардан бири бўлиб хизмат

қиласди. Ҳозирги вақтда спектр чизиқлари 0,001% аниқликда ўлчамоқда. Шунингдек, спектр чизиқларининг интенсивлигини хам аниқ үлчаш мумкин. Равшанки, атом тузнилиши ҳақидаги тушунча ишончли тажриба натижаларига асосланган.

1. Спектрографнинг ишлаш принципи. Спектр турлари. Єруғлик манбаидан тешикча орқали тақсимлагич қурилмага нур берилади. Бу тақсимлагич ютилган нурни фотопластинкага тушибади. Фотопластинкада нур маълум тўлқин узунлигига мос ҳолда шаклланади. Кўзга кўринадиган ва ультрабинафша нурларни текширишда кўпинча оптик спектрографлардан фойдаланилади. Бу спектрографлар иши нурни шишадан ёки кварцдан тайёрланган призма орқали ўтказишга асосланган. Бундай спектрограф 2.3-расмда кўрсатилган.

Призмадан ўтаётган нурниг тақсимланиши нур тўлқин узунлигининг ўзгариши билан синдириш кўрсатгичига боғлиқ бўлади. Кўпгина ҳолларда нурнинг тўлқин узунлиги ортиши билан синдириш кўрсатгичи камаяди.



2.3-расм. Спектрографнинг ишлаш схемаси.

Жисмнинг нурланиши натижасида ҳосил қиласиган спектрлар эмиссион спектрлар дейилади. Эмиссион спектрлар узлуксиз, чизиқ-чизиқсимон ва йўл-йўл бўлади. Чўғлатилган қаттиқ ва суюқ жисмлар узлуксиз спектрлар ҳосил қиласди. Газларни қизитиш ёки электр заряди таъсирида нурлантириш натижасида эса алоҳида чизиқлардан ташкил топган чизиқсимон ёки йўл-йўл спектрлар ҳосил бўлади.

Ҳозирги вақтда атомлар нурланиши натижасида чизиқсимон спектрлар, молекулалар нурланиши натижасида узлуксиз ёки йўл-йўл спектрлар ҳосил бўлиши аниқланган.

Узлуксиз (тулаш) спектрлар. Қуёш нурларининг ёки ёй фонари нурларининг спектри узлуксиз спектрdir. Бу спектрда барча узунликдаги тўлқинлар бўлади, демакдир. Спектрда узилиш бўйиди. Шунинг учун спектрографнинг экранида ҳар хил рангли спектрларнинг тасвири яхлит кўринади. Энергиянинг частоталар бўйича тақсимланиши ҳар хил жисмлар учун турлича бўлади. Температура кўтарилигандага нурланиш энергиясининг максимуми ҳисса тўлқинлар томон силжийди. Тажриба натижалари кўрсатишича, қаттиқ ёки суюқ ҳолатда бўлган моддаларгина узлуксиз спектрлар ҳосил қиласди. Узлуксиз, спектрлар ҳосил бўлиши учун моддаларни қиздириш керак. Узлуксиз спектрнинг характеристери ва

мавжудлик фактори нур чиқарувчи айрим атомларнинг хоссала. ригагина эмас, балки уларнинг ўзаро таъсирига ҳам кўп дара жада боғлиқ бўлади. Газлар узлуксиз спектр бермайди. Чунки суюқлик ва қаттиқ моддаларда атомлар бир-бирига жуда кучли таъсир этиб туради. Температураси юқори бўлган плазма ҳам узлуксиз спектр беради. Бу асосан электроилар билан ионлар тўқнашуви натижасида содир бўлади.

Чизиқ-чизиқ спектрлар. Агар газ горелкаси алангасига ош тузи эритмаси билан ҳўлланган бир бўлак асбест киритиб, уни спектроскоп орқали қаралганда аланганинг зўрға куринадиган узлуксиз спектри юзида равшан сариқ чизиқ пайдо бўлади. Бу сариқ чизиқ натрий буғдан ҳосил бўлади. Натрий буғи эса ош тузи молекулаларининг алангада парчаланишидан вужудга келади. Бундай спектрлар чизиқ-чизиқ спектрлар деб аталади. Чизиқ-чизиқ спектр ҳосил бўлиши мадданинг муайян узунликдаги (жуда энсиз муайян спектрал интерваллардаги) тўлқинлар чиқаришини билдиради. Чизиқ-чизиқ спектрларни молекуляр ҳолатдаги эмас, балки атомлар ҳолдаги барча газсimon маддалар ҳосил қиласди. Бу ҳолда ёруғлик нурлари бир-бирига таъсир этмайдиган атомлардан чиқади. Бу хилдаги спектр спектрларнинг энг асосий турдидир. Берилган айни бир химиявий элементнинг яккаланган атомлари маълум узунликдаги тўлқинлар чиқаради. Атом ҳолатдаги газнинг зичлиги орттирилганда айрим спектр чизиқларининг кенгайишини ва, инҳоят, газнинг зичлиги жуда катта бўлганда, яъни атомларнинг ўзаро таъсири кучли бўлганда эса спектр чизиқлари бир-бирини қисман қоплаб, узлуксиз спектр ҳосил қилганлигини кўриш мумкин.

Йўл-йўл спектрлар. Йўл-йўл спектр бир-биридан маълум оралиқлар билан ажралган айрим йўллардан иборат. Ҳар бир йўл бир-бирига жуда яқин жойлашган кўпдан-кўп зич чизиқлардан иборат эканлигини спектрал қурилма ёрдамида аниқ пайқаш мумкин.

Йўл-йўл спектрларни атомлар эмас, балки бир-бири билан боғланмаган ёки заиф боғланган молекулалар ҳосил қиласди. Молекуляр спектрларни кузатиш учун чизиқ-чизиқ спектрларни каби буғнинг ёки зарядланган газнинг алангада шуълаланишидан фойдаланилади.

Ҳар қайси атом ёки модда молекуласи тўлқин узунлиги мос келадиган спектр чизиқлари тўпламига эга бўлади. Бунга 2.4-расмда мисоллар келтирилган.

Кўпгина элементларнинг спектрлари жуда мураккаб. Масалан, темир спектрида беш мингдан ортиқ чизиқларни санаш мумкин.

Атом спектрларининг чизиқлари бир-бирига жуда яқин жойлашганлигини жуда сезгир асбобларда кузатиш орқали аниқланган. Агар нурланиш манбан магнит майдонига киритилса, спектрдаги битта чизиқ атрофида унга жуда яқин жойлашган чизиқчалар ҳосил бўлиши кузатилади. Бундай чизиқчалар Зееман эффиқти деб аталади.

Нурланиш манбасынан электр майдони-
га кирилганды ҳам спектр чизикчалар
дари ҳосил бўлади. Бундай чизикчалар
Штарк эффицити деб аталади.

Водород спектри. Энг оддий спектр
водород спектриди. Күринадиган соҳада
фақатгина H_{α} , H_{β} , H_{γ} , H_{δ} лар билан бел-
гиланган тўртта спектр чизикни кузатиш
мумкин (2. 5-расм). Шунингдек бу чи-
зиқлар билан бирга бир нечта ультраби-
нафша соҳа ҳосил бўлиши ҳам кузати-
лади. Бу соҳа *Бальмер серияси* деб ата-
лади.

Бальмер серияси чизигининг тўлқини
сони \bar{v} ни қўйидаги формула билан
ифодалаш мумкин:

$$\bar{v} = \left(\frac{R}{2^2} \right) - \left(\frac{R}{n^2} \right).$$

бу ерда R — Ридберг доимийси бўлиб
унинг қиймати $R = 109678 \text{ см}^{-1}$ га тенг,
 $n = 3, 4, 5 \dots$

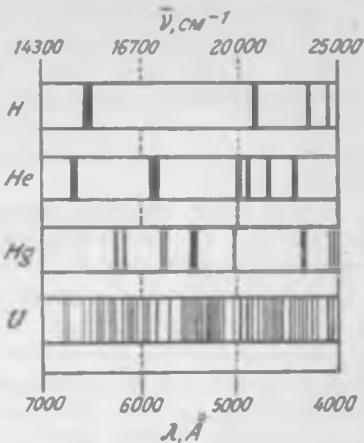
Бундан ташқари водород спектрини
ультрабинафша ва инфрақизил соҳа-
ларда текшириш йўли билан яна бир
қанча чизиклар серияси топилган.
Ультрабинафша соҳада топилган чи-
зиқлар сериясини *Лайман серияси*,
инфрақизил соҳада топилган чизиклар
сериясини *Пашен, Бреккет ва Пфунда*
сериялари деб аталди. Бундан чизик-
лар сериясининг тўлқин сони худди
Бальмер формуласидагига ўшаб то-
пилади. Лекин формуладаги 2^2 ўрнига
 $1^2, 3^2, 4^2$ ва 5^2 лар қўйилади.

Шундай қилиб, водород спектри
қўйидаги умумий формула билан ифо-
даланади:

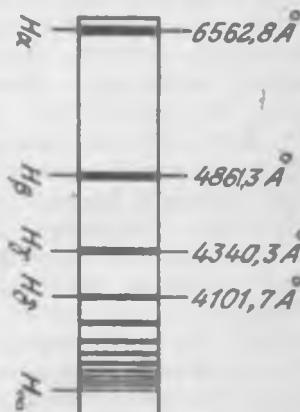
$$\bar{v} = \left(\frac{R}{n_1^2} \right) - \left(\frac{R}{n_2^2} \right).$$

Бу ерда n_1 ва n_2 лар бутун сонлар бў-
либ, $n_2 > n_1$ бўлади.

Бу формуладан кўриниб турибдни-
ки, водород спектридаги чизиклар сони
чексиз кўп бўлишига қарамай уларни
жуда оддий ифодалаш мумкин.



2.4 расм. Баъзи элементларининг схемаси. (Спек-
трларнинг инсбий интенсиви-
гини кўрсатиш учун расмда чи-
зиқ қалинликлари ҳар хил ўл-
чамда кўрсатилган. Ҳақиқатда
эса ҳамма чизиклар бир хил қа-
линилганига эга. Чизикларни бир-
бирлари билан аралаштириб юбор-
масликтук учун энг характерли
чизиқлар тасвирланган).



2.5-расм. Кўзга кўринадиган
водород спектри ва унга яқин
булган ультрабинафша спектр
соҳаси (Бальмер серияси).]

Бошқа элементларнинг спектрлари. Құпгина бошқа элементлар спектрларида ҳам чизиқлар серияси борлиги аниқланған. Бу спектр чизиқлари анча мураккаб бўлиб, водород спектрлари сериясига ўхшаб турли соҳаларда жойлашган бўлмай, балки бир-бирининг устига тахланиб қолади. Шундай бўлишга қарамасдан спектроскопда бу чизиқлар сериясини ажратишга муваффақ бўлинган.

1889 йили Ридберг спектр серияси чизиқларининг тўлқин сонини икки n_1 ва n_2 бутун сонлар функцияси орқали ифодалаш мумкинлигини аниқлади:

$$v = T(n_1) - T(n_2) \quad (2.6)$$

Бу ерда $n_2 > n_1$. Бу функциялар сонини ифодалаш спектрал терм деб аталади (терм — алгебранк тенгламалар аъзоси маъносинн англатади).

Таркибидаги фақат битта электрони бўлган водород атоми, битта зарядли гелий He^+ иони, иккита зарядли литий Li^{+2} иони ва бошқа ҳарачалар учун спектрларнинг терми қўйидаги формуладан топилади:

$$T = \frac{R z^3}{n^4}. \quad (2.7)$$

Водород атоми учун $z = 1$, битта зарядли гелий He^+ иони учун $z = 2$, иккита зарядли литий Li^{+2} иони учун $z = 3$ бўлади. Бошқа элементлар учун терм қўйидаги формуладан топилади:

$$T = \frac{R z^5}{(n+\alpha)^3} \quad (2.8)$$

Бу ерда α нинг миқдори бирдан кичик ўзгармас қийматга эга бўлиб, муайян чизиқлар сериясини ифодалайди. Турли хилдаги чизиқлар серияси учун $\alpha = s, p, d, f$ ҳарфлари билан белгиланади.

Чизиқлар сериясига бундай белгилашда инглиз тилида ифодалана-диган ионлар номининг бош ҳарфлари асос қилиб олинган («Sharp» — түсатдан, «principal» — бош, «diffuse» — диффузия, «fundamental» — асосий). Юқоридаги (2.7) формуладаги каби, нейтрал атомлар учун $z = 1$, битта зарядли ионлар учун $z = 2$ ва ҳоказо.

Шундай қилиб, спектрал чизиқлар жуда мураккаб ва турли-туман бўлишига қарамай сериялар бутун чизиқлардан иборат бўлгани сабабли улар оддий ифодаланиши мумкин.

Квант нурлари ҳақида тушуңча. М. Планк 1900 йилда қизди-жилган жисмлар спектрлари энергиясининг тақсимланишини ту-шунтирадиган назарияни яратди. Бу назарияга мувофиқ энергия атомдан узлуксиз равишда эмас, балки майдамайдан заррачалар — квантлар тарзида ажралади. Ҳар қайси квантнинг қиймати шу нур тўлқинларининг бир секундда тебраниш сонига боғлиқ бўлади. Ҳар қандай тебранма система энергиянин фақат квантлар ҳолида ютади ёки ўзидан квантлар ҳолида чиқаради. Ҳар қайси квант катталиги қўйидаги Планк тенгламаси билан ҳисобланади:

$$E = h v. \quad (2.9)$$

Бу ерда E — энергия кванті, h — Планк доимійсі, уннің құймати $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ эрг. сек. ёки $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Жоуль — сек. v — тебраниш частотасы, уни түлкін узунлиги билан характерласақ, у ҳолда:

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad \text{бұлади.}$$

Бу ерда c — ёруғлик тезлиги. λ — түлкін узунлиги.

М. Планк назариясидан келиб чиқадиган холосалар тажрибада тоғилған натижаларға тұла мувофиқ келди. Ёруғлик квантларининг құқатан мавжудлығы башқа хил тажрибаларда ҳам исботланған. Планк тенгламасидан фойдаланып спектрдаги ҳар қайси қизиқта мувофиқ келдиган ёруғлик энергиясининг квантини ҳисоблаш мүмкін.

Масалан, водород спектрининг H_{α} қызығы учун E ни қўйидагича ҳисоблаймиз:

$$\lambda = 6562,8 \text{ Å} = 0,656 \cdot 10^{-8} \text{ м}$$

у ҳолда:

$$v = \frac{c}{\lambda} = \frac{2,9979 \cdot 10^{10}}{0,656 \cdot 10^{-8}} = 4,57 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$$

$$E = h v = 6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 4,57 \cdot 10^{14} = 3,03 \cdot 10^{-19} \text{ эрг ёки } 3,03 \cdot 10^{-19} \text{ Ж.}$$

Бу мисолдан кўриниб турибдикى, кўзга кўринадиган нурнинг квант энергияси унча катта бўлмаган қийматга эга. Атом ўзидан ёруғлик квантини чиқариб биринчи энергетик ҳолатдан иккинчи энергетик ҳолатга ўтади. Демак, спектрал терм атомдаги электронлар энергиясининг узгаришини ифодалайди. Шунга кура энергия узгаришини Планк тенгламасига мувофиқ қўйидагича ёзиш мүмкін:

$$\begin{aligned} h \gamma &= E_2 - E_1 && \text{ёки} \\ \bar{v} &= \left(\frac{E_2}{hc} \right) - \left(\frac{E_1}{hc} \right) && (2.10) \end{aligned}$$

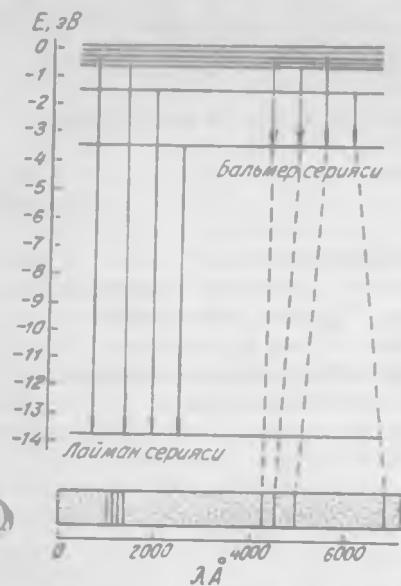
Юқорида келтирилган (2.6) ва (2.10) тенгламаларини таққосласақ, улар орасида ўхшашлик борлигини кўриш мүмкін.

Бундан кўриниб турибдикى атомдаги электрон энергияси спектрал терм миқдори билан боғланган, яъни

$$E = -hcT \quad (2.11)$$

Энергиянинг манғий қийматга эга бўлишига сабаб шуки, атомдан электронлар чексиз масофага чиқариб юборилган ҳолатдаги энергия қиймати нолга тенг деб олинган. Демак, атомдаги электрон энергияси ҳар доим нолдан кичик бўлади. Юқорида келтирилган тенглама (2.7) ни 2.11 формулага келтириб қўйсак, водород электронининг энергиясинн аниқлайдиган тенглама ҳосил бўлади:

$$E = -hcR|n^2|. \quad (2.12)$$



2.6-расм. Водород атомидаги электроннинг энергетик сатҳи.

билин ҳам тасдиқланган. 1912 йили Франк билан Герц газ атомларини электронлар билан бомбардимон бунда йўқотган энергияси миқдорини ҳисботладилар. Тажриба натижалари шуни кўрсатдики, агар электрон энергияси маълум миқдорда атом энергиясидан кичик бўлса, у ҳолда электрон газ атомлардан таъсирланиши натижасида ҳеч қандай энергия бермасдан орқага қайтади. Бундай электронлар билан бомбардимон қилинганда кузатилган. Агар бомбардимон қилаётган электрон энергияси 4,9 эВ дан кичик бўлса, у ҳолда электрон энергиянинг бир қисмини симоб атомларига ўтказади. Демак, 4,9 эВ симоб атомини энг кичик энергетик сатҳдан кейинги энергетик сатҳга ўтказиш учун сарф бўлган энергиядир.

Симоб атомларининг энергияси 4,9 эВ дан юқори бўлган электронлар билан бомбардимон қилинганда атомда тўлқин узунлиги 253,7 нм бўлган нурланиш ҳосил бўлади. Нурланиш миқдори симоб атомининг 4,87 эВ га тенг бўлган энергия квантига тенг бўлиб, атомнинг нурланиши учун сарф бўлган энергия миқдорига (4,9 эВ) таҳминан эквивалентdir.

Шундай қилиб катта энергияга эга бўлган электронлар билан атомларни бомбардимон қилиш йўли билан, атомдаги электронларни учинчн, тўртинчи поғоналарга кўчириш мумкин. Агар бомбардимон қилаётган электрон энергияси жуда катта қийматга

Шундай қилиб, атомдаги электронлар маълум қийматдаги энергияга эга. Шунинг учун атомда электронлар энергетик поғоначалар бўйича тақсимланади. Молекуляр спектрларни ўрганиш ҳар бир молекулада ҳам электронлар энергетик поғоначалар бўйлаб жойланишини тасдиқланган. Қуйндаги 2.6-расмда водород атомидаги электроннинг энергия поғоначаси кўрсатилган. Энергия бирлиги қилиб электрон вольт (эВ) қабул қилинган.

Электрон вольт — электроннинг потенциаллар айирмаси бир вольтга тенг бўлган электр майдонидаги энергияянни ифодалайди:

$$1\text{эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{Ж.}$$

Атомдаги электронлар маълум бир энергия миқдорига эга эканлиги спектрал маълумотлардан ташқари бошқа далиллар

билин ҳам тасдиқланган. 1912 йили Франк билан Герц газ атомларини электронлар билан бомбардимон қилиб, электронларнинг бунда йўқотган энергияси миқдорини ҳисоблаш мумкинлигини исботладилар. Тажриба натижалари шуни кўрсатдики, агар электрон энергияси маълум миқдорда атом энергиясидан кичик бўлса, у ҳолда электрон газ атомлардан таъсирланиши натижасида ҳеч қандай энергия бермасдан орқага қайтади. Бундай электронлар билан бомбардимон қилинганда кузатилган. Агар бомбардимон қилаётган электрон энергияси 4,9 эВ дан кичик бўлсанда, у ҳолда электрон энергиянинг бир қисмини симоб атомларига ўтказади. Демак, 4,9 эВ симоб атомини энг кичик энергетик сатҳдан кейинги энергетик сатҳга ўтказиш учун сарф бўлган энергиядир.

Симоб атомларининг энергияси 4,9 эВ дан юқори бўлган электронлар билан бомбардимон қилинганда атомда тўлқин узунлиги 253,7 нм бўлган нурланиш ҳосил бўлади. Нурланиш миқдори симоб атомининг 4,87 эВ га тенг бўлган энергия квантига тенг бўлиб, атомнинг нурланиши учун сарф бўлган энергия миқдорига (4,9 эВ) таҳминан эквивалентdir.

Шундай қилиб катта энергияга эга бўлган электронлар билан атомларни бомбардимон қилиш йўли билан, атомдаги электронларни учинчн, тўртинчи поғоналарга кўчириш мумкин. Агар бомбардимон қилаётган электрон энергияси жуда катта қийматга

Эга булса, у ҳолда бомбардимон қилинаётган атомдан электрон үзилиб чиқади ва газларнинг ионланиши кузатилади. Симоб атомининг ионланиши учун 10,4 эВ энергия кераклиги шу усул билан аниқланган.

2.6. АТОМИНГ ТУЗИЛИШИ ҲАҚИДАГИ НАЗАРИЯЛАРНИНГ ТАРИХИ

Резерфорд юқоридаги тажриба натижалариға асосланиб, атом тузилишининг планетар назариясини яратди. Бу назарияга мувоғиқ, ҳар қандай элемент атоми марказида жуда кичик үринни эгалловчи ядро жойлашади, унинг атрофида электронлар худи планеталар қўёш атрофида ҳаракат қилгани каби ўз орбиталари бўйлаб айланиб туради. Электродинамик назариядан маълумки, ядро атрофида айланиб турган манфий зарядли электрон электромагнит, тебраниш манбани ҳосил қиласди. Шу сабабли электрон нурланиб, маълум миқдорда узлуксиз энергия чиқариб туради. Натижада маълум вақтдан кейин электрон энергия тугаб, ядрога қулаб тушиши керак эди. Лекин тажриба буни тасдиқламади. Бор атомда стационар орбиталар мавжудлигини, бу орбиталарда ҳаракатланаётган электронлар үзидан энергия йўқотмаслигини аниқлади. Бундай ҳолатда қўйидаги нисбат бажарилиши керак:

$$m_e \cdot v \cdot r = n \left(\frac{h}{2\pi} \right), \quad (2.13)$$

бу ерда $m_e \cdot v \cdot r$ — электроннинг импульс моменти, v — электрон тезлиги, m_e — электрон массаси, r — орбита радиуси, n — орбита сони — 1, 2, 3, ..., h — Планк доимийлиги.

$h/2\pi$ миқдор үзгармас катталик бўлгани учун Н билан белгиласак, (2.13) формула қўйидаги кўринишга эга бўлади:

$$m_e \cdot v \cdot r = n N \quad (2.14)$$

Бу формулага асосланиб Бор водород атомининг тузилиш схемасини яратди. Ҳақиқатан ҳам электронни ядрога нисбатан тортилиш кучини марказга интилма кучга тенгламтириб, қўйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{m_e \cdot v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (2.15)$$

2.14 ва 2.15 тенгламалар системасини ечиб, стационар орбитадаги электроннинг тезлиги ҳамда радиусини топиш мумкин:

$$v = \frac{e^2}{nN} \quad (2.16)$$

$$r = \frac{n^2 N^2}{m_e \cdot e^2} \quad (2.17)$$

(2.17) тенгламадаги үзгармас қўйматларни үрнига қўйсак, стационар орбита радиуси қўйидаги қўйматга эга бўлади:

$$r = 0,0529 n^2 N m \quad (2.18)$$

2.18 тенгламадан бирламчи Бор орбитасининг радиуси 0,0529 нм га тенглиги күрниб турибди. Бу қиймат радиуси маълум бўлган атомларга түгри келади.

Электрон энергияси, кинетик ва потенциал энергиялар йиғиндисига тенг булади:

$$E = T + U,$$

бу ерда E — электрон энергияси, T — электроннинг кинетик энергияси, U — электроннинг потенциал энергияси. E — турли зарядли r масофада жойлашган q_1 да q_2 заррачаларнинг потенциал энергияси нолга тенг бўлган ҳолат бир-бирлари билан чексиз масофада жойлашган заррачаларни силжитиши натижасида бажарилган иш билан характерланади. Бажарилган иш Кулон қонунига асосан қуйидаги интеграл тенглама билан ифодаланади:

$$\int_{\infty}^{\pi} (q_1 \cdot q_2 / r^2) dr = -(q_1 \cdot q_2 / r) \quad (2.19)$$

Бир хил зарядли зарядланган заррачалар учун юқоридаги тенгламани мусбат ишора билан ифодалаш мумкин. Водород атомида ядро ва электрон зарядлари e га тенг. Шунинг учун электрон энергиясини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$E = \frac{m_e \cdot e^4}{2} + \left[-\left(\frac{e^2}{r} \right) \right] \quad (2.20)$$

Бу тенгламага юқорида келтирилган (2.16) ва (2.17) тенгламалардаги v ва r ларнинг қийматларини қўйсак, водород электроннинг энергиясини аниқлайдиган тенгламага эга бўламиш:

$$E = -\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{m_e \cdot e^4}{n^2 \cdot r^2}\right) = -\left(\frac{e^2 m_e}{n^2}\right) \quad (2.21)$$

2.21. тенглама водород атоми поғонаснадаги электрон энергиясини топиш формуласи 2.12 га мос келади. Бу икки тенгламани тенглаштириб, Ридберг доимийси учун назарий нисбатни ҳосил қиласиз:

$$R = 2 \pi \cdot m_e \cdot e^4 / c h^3 \quad (2.22)$$

Бу тенглама орқали ҳисоблаб топилган R миқдори тажрибада аниқланган миқдорга мос келади. Демак, Бор водород спектрини назарий жиҳатдан ҳисоблаган.

Бор назарияси водород спектри чизиқларининг ҳосил булишини тушиунириб берди. Агар электрон учинчи орбитадан иккинчи орбитага ўтса, водород спектрининг H_α чизиги ҳосил бўлади. Тўртинчи орбитадан иккинчи орбитага ўтса H_β , бешинчи орбитадан иккинчи орбитага ўтса H_γ чизиги вужудга келади.

Агар электрон тўртинчи, бешинчи ва ҳоказо орбиталардан учинчи орбитага ўтса, водород спектрининг инфрақизил соҳасида *Пашек серияси* вужудга келади:

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

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

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

Бу ерда $n = 2, 3, 4, \dots$

Шундай қилиб, Бор назарияси атомдаги электронларнинг энергия даражалари ҳақидаги тасаввурни ҳосил қилди. Бошқача қилиб айтганди. Бор атомдаги ҳар қайси орбитанинг ўзига хос энергия даражаси бўлишини изоҳтайди. Энергия дарожалари қўйидаги тенглама асосида хисобланади:

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

Бу тенгламадаги n — бош квантсон деб аталади. Мана шу тенгламадан фойдаланиб, водород атомининг ионланиш энергиясини ҳисоблаб топиш мумкин. Агар тенгламадаги ўзгармас катталиклар ўрнига уларнинг сон қийматлари қўйилса, унда тенглама бирмунча соддаташади:

$$E = \frac{13,6}{n^2} \text{ эВ.}$$

Демак, водород атомининг биринчи орбитаси бўйлаб ҳаракат қилаётган электронни атомдан бутунлай чиқариб юбориш учун: $E = \frac{13,6}{1^2} = 13,6$ эВ энергия талаб қилинади. Иккинчи орбитадаги электронни чиқариб юбориш учун эса $E = \frac{13,6}{2^2} = 3,4$ эВ энергия сарф бўлади.

1916—1925 йилларда Зоммерфельд ва бошқа олимлар Бор назариясини ривожлантириб, кўп электронли атомларнинг тузилиши назариясини яратдилар. Бу назарияга кўра атомларда квантланган орбиталар доира шаклидагина эмас, балки эллипс шаклида ҳам бўлиши мумкинлиги курсатилди. Орбиталар фақат текисликка жойлашибгина қолмай, балки фазода турли вазиятда бўлиши мумкин. Бу назария спектрларда кузатиладиган жуда кўп ҳодисаларни тўғри тушунтириб берди. Бироқ Бор-Зоммерфельд назарияси бир қадар камчиликларга эга бўлгани сабабли химиявий боғланишини миқдорий жиҳатдан тушунтиришга ожизлик қилди. Масалан, оддий системага эга бўлган молекуляр гелий иони He_2^+ нинг боғланиш энергияси бу назария асосида ҳисобланганда манфий қийматга эга бўлиб чиқди, яъни бундай ион борлиги тасдиқланмади. Ваҳоланки, бундай ион мавжуд бўлиб, унинг боғланиш энергияси $+2,55 \cdot 10^5$ Ж/моль га тенг. Бор-Зоммерфельд назарияси кейинчалик тўлқин — механик тасаввурлар билан алмаштирилди.

2.7. ЗАРРАЧАЛАРНИНГ ТҮЛҚИН ХОССАЛАРИ

Хозирги замон молекула ва атом түзилиш назариясн м и к. рообъект деб аталувчи жуда кичик массага эга бўлган заррача ва электронлар ҳаракатини ифодалайдиган қонунларга асосланган. Бу қонунлар асосан 1925—1926 йилларда яратилган булиб, макрообъект деб аталувчи оддий кўз ва микроскоп орқали кўринадиган буюмлар ҳаракати қонунларидан кескин фарқ қиласди.

Хозирги замон назариясига асосан микрообъектлар иккита хил — заррача ва тўлқин хоссасини намоён қиласди, яъни улар бир вақтнинг ўзида корпускуляр ва тўлқин хоссаларга эга бўлади.

Нурнинг икки хил табиати. Утган асрнинг биринчи ярмида нурнинг интерференция ва дифракция хоссалари тажрибада үрганилиб, нур кўндаланг электромагнит тебранишга эга эканлиги аниқланган эди. Маълум шаронтда интерференция ва дифракциянинг ҳосил бўлишига қараб ҳар қандай нурни тавсифлаш мумкин. XX асрга келиб нурнинг оқими натижасида вужудга келган заррачалар ҳаракати ҳодисасини — нур квантлари ёки фотон деб атала бошланди. Нурнинг корпускуляр хоссаси эса асосан Комптон эффицити ва фотоэффект ҳодисаларида намоён бўлади.

Фотоэффект ҳодисасининг содир бўлиши 1887 йил Герц томонидан үрганилган. Кейинчалик Столетов томонидан ривожлантирилган булиб, бу ҳодиса металларнинг ёруғлик нури таъсирида ўзида электронлар чиқаришига асосланди. Фотоэффект ҳодисасини нурнинг тўлқин назарияси асосида тушунтириб бўлмайди. Электроннинг ўлчамлари ниҳоятда кичик бўлганлиги сабабли, унга тушаётган электромагнит тўлқинлари орқали бериладиган энергия шунчалик камки, электронни металлдан чиқариш учун керак бўлган энергиянинг тўпланиши учун қўёш нури таъсирида уни бир неча соат давомида нурлантириш керак бўлур эди. Ваҳоланки, нурлантирган заҳоти электронлар металлдан чиқиши кузатилади. Бундан ташқари тўлқин назариясига асосан, металл чиқараётган электронлар энергияси E , тушаётган ёруғликнинг интенсивлигига тўғри пропорционал бўлиши керак эди. Лекин электрон энергияси E , ёруғлик нурнинг интенсивлигига боғлиқ бўлмасдан, унинг частотасига боғлиқлиги аниқланган. Ёруғлик нурнинг частотаси ортиши билан электрон энергияси E , ортиб боради. Ёруғлик нурнинг интенсивлиги ортганда металлдан учуб чиқаётган электронлар сони ортади, холос.

1905 йили Эйнштейн нурни заррачалар оқими — фотонлар деб қараб, фотоэффект ҳодисасини талқин қилиш мумкинлигини курслади.

Фотонлар электронлар билан тўқнашиши натижасида Планк тенгламаси билан аниқланган энергия миқдори $h\nu$ га тенг бўлади. Шу билан бирга тўлқинсимон нурланиш фотоэффект ҳодисасини вужудга келтирмаслиги ҳам аниқланди. Бундай ҳолда фотонлар

энергияси электронларни металлдан узиб чиқариш учун етарли бўлмай қолади. Фотондан олган энергиясини металл атомига бермасдан учуб чиқаётган электронлар максимал энергияга эга бўлади. Бундай электронларнинг энергияси — бир фотон энергия $h\nu$ дан металл атомидан электронни чиқарниш натижасида бажарилган иш A нинг айнрраси билан аниқланади. Демак,

$$(E_e)_{\max} = h\nu - A \quad (2.23)$$

Бу тенглама фотоэффект учун Эйнштейн қонуни деб аталиб, тажриба натижаларига батамом мос келади. Бу ҳодисани 1916 йили Милликен тажрибада куриб, чиқаётган электроннинг максимал энергиясини ўлчашга муваффақ бўлди:

$$V_e = m_e \cdot v^2 / 2 = (E_e)_{\max}. \quad (2.24)$$

Бу ерда m_e — электрон массаси, e — электрон заряди, v — электрон тезлиги, V_e — электр майдони кучланиши.

Эйнштейн қонуни асосида Планк доимийлигини топиш мумкин.¹ Буннинг учун электроннинг максимал энергияси $(E_e)_{\max}$ билан тушаётган нур частотаси орасидаги боғланишни аниқлаш керак (2.7-расм).

Юқорида келтирилган (2.23) ва (2.24) тенгламалардан кўриниб турибиди, тўғри чизиқнинг оғиши $v - v$ координатасида — нисбатга тенгdir. Бу метод Планк доимийлигини аниқлашда энг аниқ методлардан биридир. Нурнинг корпускуляр табиатини — Комптон эффицити тушунтиришдан олдин масса билан энергия орасидаги боғланиш қонунларини кўриб чиқамиз.

2.8. МАССА БИЛАН ЭНЕРГИЯ ОРАСИДАГИ БОҒЛANIШ ҚОНУNLARI

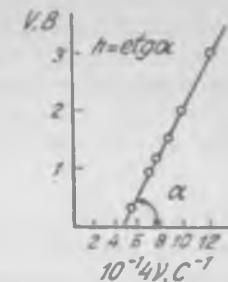
1903 йили Эйнштейн нисбийлик назариясига асосан ҳаракатдаги заррачанинг массаси тинч ҳолатда турган заррача массасидан ортиқ бўлишини исботлаган. Бунда қуйидаги нисбат бажарилади:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v^2}{c^2}\right)}} \quad (2.25)$$

Бу ерда m — ҳаракатдаги заррачанинг массаси, m_0 — тинч ҳолатдаги заррачанинг массаси, v — заррачанинг ҳаракат тезлиги, c — вакуумдаги нурнинг тезлиги.

Шундай қилиб, заррача ҳаракатининг ортиши унинг энергияси ва массасининг ортишига олиб келади. Эйнштейн заррачанинг массаси билан энергияси орасидаги боғланишни қуйидаги тенглама билан ифодалади:

$$E = mc^2 \quad (2.26)$$



2.7-расм. Фототок тутатилган ҳолатдаги кучланиш билан тушаётган нур частотаси орасидаги боғланиш графиги.

Бу тенглама масса билан энергиянинг ўзаро боғланиш назариясини ифодалайди. Ҳолбуки нисбийлик назарияси вужудга келгунга қадар мис. са билан энергия ўзаро боғлиқ эмас деб қараб келинган эди. 1. 26 тенглама ҳар қандай жараён учун массалар ўзгариши Δt ва энергия ΔE орасидаги боғланишини ифодалагани учун уни қуйидагича күрнишида ёзиш мумкин:

$$\Delta E = \Delta mc^2$$

Лекин бу тенгламага асосан масса энергияга айланади, деб хисоблаш мумкин эмас, бундан материя энергияга айланади деган маъно келиб чиқсан бўлур эди. Масса билан энергия фақатгина материянинг ҳосилаларидир. Масса материянинг инертилигини, энергия эса ҳаракат ўлчамини белгилайди. Шу сабабли (2.26) тенглама заррачалар массасини ифодалагани ҳолда, уларнинг ҳаракатга боғлиқлигини ҳам кўрсатади. Планк ва Эйнштейн тенгламалари нурнинг тўлқин узунлиги билан фотон массаси орасидаги муносабатни характерлаб беради. Фотон тинч ҳолатда массага эга эмас. Лекин у ёруғлик нурига тенг тезлікда ҳаракатладади. (Агар фотон 2.25 тенгламага асосан статик массага эга бўлганда эди, унинг массаси энергиясига нисбати чексиз катта қийматга эга бўлган бўлур эди.) Шунинг учун фотоннинг ҳамма массаси динамик хусусиятга эга, яъни у доимо ҳаракатда бўлади. Модомикн шундай экан фотон энергиясини (2.26) тенглама билан ҳисоблаш мумкин. Иккинчидан, Планк тенгламасига мувофиқ

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.27)$$

2. 26 ва 2.27 тенгламаларидан $mc^2 = \frac{hc^2}{\lambda}$ ни ҳосил қилиш мумкин.

Ундан

$$\lambda = \frac{h}{mc} \quad (2.28)$$

ҳосил бўлади.

2. 28 тенглама фотон импульси mc билан нурнинг тўлқин узунлиги орасидаги боғланишини кўрсатади. Бу ҳолда тенгламани қуйидагича ёзимиз мумкин бўлади:

$$\lambda = \frac{h}{P} \quad (2.29)$$

Бу ерда P — фотон импульси.

Комптон эффицити. Фотонлар электронлар билан таъсирланиши натижасида ўзининг бир қисм энергиясини узатади. Натижада тўлқин узунлиги ортиб, нурланишининг тарқалиш йўналиши ўзгарида, яъни сочилиш содир бўлади. Бу эффицитни 1923 йили Комптон (АҚШ) очган. У турли моддаларни рентген нурлари билан нурлантириш натижасида сочилган нурнинг тўлқин узунлиги биринчи ҳолатдагидан катта бўлганлигини аниқлаган. Чунончи, тўлқин узунлигининг ўзгариши моддаларнинг табиатига ва нурнинг

бірінчи ұолатдаги тұлқынн үзүнлигіга бөглиқ бұлмасдан, бірінчи бошланғич нурланиш бурчаги билан сочиленған нурланиш йұналиши орасидаги бурчакка бөглиқтің аниқлаган (2.8-расм).

Фотон ва модда электронларининг бир-біри билан түқнашуvida энергия ҳамда импульснинг сақланиш қонуну бажарилади деб қаралса, Комптон эффектини аниқ ифодалайдыган тенгламаны ҳосил қилиш мүмкін.

Бир фотон $\hbar\nu$ га тенг энергия электронлар билан түқнашғанда энергия ва импульс нолға тенг деб қабул қилинади. Түқнашғандан кейин $\hbar\nu$ -фотон энергиясы $\hbar\nu'$ га тенг булып қолади. Социлган фотон бошланғич фотон маълум миқдордаги энергия олган электрон, бошланғич фотон йұналишига нисбатан θ бурчак ҳосил қилиб учади. Энергиянинг сақланиш қонунига мувофиқ электроннинг фотондан олган кинетик энергияси T қўйидагича аниқланади:

$$T = \hbar\nu - \hbar\nu' = -\hbar(\nu' - \nu) = -\hbar\Delta\nu \quad (2.30)$$

Заррачаларнинг кинетик энергияси $(1/2)mv^2$ булиб, унннг импульси $P = mv$ га бөглиқ қолади (m ва v — заррача массаси ва тезлиги). У ҳолда тенглама қўйидаги кўринишга эга бўлади:

$$T = \frac{P^2}{2m} \quad (2.31)$$

2.30 ва 2.31 тенгламаларини бир-бирига тенглаштириб, энергия олган электрон импульсини топиш мүмкін:

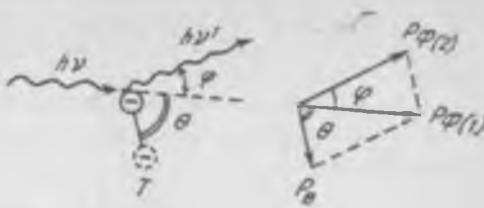
$$P_e^2 = -2m_e \cdot \hbar \cdot \Delta\nu \quad (2.32)$$

Импульснинг сақланиш қонунига асосан социлган фотон ва электрон энергияларининг вектор йиғиндиши бошланғич фотоннинг импульсига тенгdir. Косинуслар теоремасига мувофиқ қўйидаги тенгламани ҳосил қиласмиш:

$$P_e^2 = P_{\phi(1)}^2 + P_{\phi(2)}^2 - 2P_{\phi(1)} \cdot P_{\phi(2)} \cdot \cos\phi \quad (2.33)$$

Бу ерда $P_{\phi(1)}$ ва $P_{\phi(2)}$ бошланғич ва социлган фотонлар импульстарини миқдори. $P_{\phi(1)}$ ва $P_{\phi(2)}$ қийматлари жиҳатидан бир-биридан унчакатта фарқ қымрайди, шунинг учун тенгламан и қўйидагича ёзиш мүмкін:

$$P_{\phi(1)}^2 \approx P_{\phi(2)}^2$$



2.8-расм. Комптон эффектини тушунтириш схемаси.

а — фотон ва электронларнинг ҳаракат схемаси.
б — электрон бергандан тарқатгандай фотон импульснинг вектор йиғиндиши.

Ү ҳолда (2. 31) тенглама құйидагиңа күрнишга әга бўлади:

$$P_e^2 = 2 P_{\phi(1)}^2 (1 - \cos \varphi)$$

$$1 - \cos \varphi = 2 \sin^2 \left(\frac{\Phi}{2} \right)$$

бўлгани учун

$$P_e^2 = 4 P_{\phi(1)} \sin^2 \left(\frac{\Phi}{2} \right) \quad (2. 34)$$

бўлади.

Фотон импульси (2. 29) тенгламага асоссан қўйидагига тенг:

$$P = \frac{h}{\lambda} \quad (2. 35)$$

Юқоридаги (1.35) ва (1. 34) тенгламаларга қийматларини қўйсак

$$P_e^2 = 4 \left(\frac{h^2}{\lambda^2} \right) \sin^2 \left(\frac{\Phi}{2} \right) \quad (2. 36)$$

ҳосил бўлади. (1. 32) ва (1. 36) тенгламаларни ўнг томонларини тенглаштириб қўйидаги тенгламага әга бўламиз:

$$-m_e \Delta v = 2 \left(\frac{h}{\lambda^2} \right) \sin^2 \left(\frac{\Phi}{2} \right) \quad (2. 37)$$

Агар $v = \frac{c}{\lambda}$ тенгламани дифференцияласак,

$$d v = - \left(\frac{c}{\lambda^2} \right) d \lambda \text{ ҳосил бўлади.}$$

Δv нинг қиймати v га нисбатан унча катта бўлмаганлиги туфайли уни қўйидагиша изоҳлаш мумкин:

$$\Delta v \approx - \left(\frac{c}{\lambda^2} \right) \Delta \lambda \quad (2. 38)$$

Бу тенгламани (2. 37) тенгламага қўйсак Комптон эфектини ифодалайдиган тенглама келиб чиқади:

$$\Delta \lambda = 2 \left(\frac{h}{m_e \cdot c} \right) \sin^2 \left(\frac{\Phi}{2} \right) \quad (2. 39)$$

Келтириб чиқарилган (2. 39) тенгламадаги $\frac{h}{m_e \cdot c}$ миқдор узунлик ўлчами бўлиб, 0,00242 нм га тенг. Бу миқдор кўпинча электроннинг комптон тўлқин узунлиги деб аталиб, фотон массаси электрон массасига тенг бўлган ҳолатдаги нурланиш тўлқин узунлигини ифодалайди. Бу (2. 39) тенглама тажриба натижаларига аниқ мос келади.

4. Де-Бройль тўлқинлари. Фотоэффект ва Комптон эфектлари кўзга кўринадиган ёруғлик ва рентген нурланишларининг корпуш куляр табиятга әга эканлигини кўрсатди. Интерференция ва диф-

дифракция процеслари эса нурнинг тўлқин табиатли эканлигини тасдиқлади. Равшанки, фотонлар ҳаракати ҳам корпускуляр, ҳам тўлқинсимон хусусиятга эгадир.

1924 йил де-Бройль фотонлар ҳаракатининг икки ёқлами, ъни ҳам корпускуляр, ҳам тўлқинсимон табиатга эга эканлиги вақидаги ҳар қандай заррача ҳаракати учун ҳам қўллаш мумкин деган хуносага келди:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.40)$$

Бу ерда m — заррачаларнинг массаси, v — уларнинг тезлиги.

Бу тўлқинлар де-Бройль тўлқинлари деб аталади. Де-Бройль нинг бу хуносаси кейинчалик электронларга ҳам дифракция процесси хослиги маълум бўлиши билан тасдиқланди. Электронлар оқими дифракцион тўрдан ўтиши натижасида фотопластинкада ҳосил бўлган дифракцион тасвир (2.40) тенглама орқали хисобланган λ тўлқин узунлигига тенг бўлган нурланиш натижасига мос келди. Дифракцион тўр сифатида металларнинг кристалидан фойдаланилди, чунки бундай кристалларда атомлар дифракцион тўғри тўр ҳосил килиб жойлашган. Бундай тажриба биринчи марта 1927 йили Девиссон ва Джермерлар томонидан ўтказилган. Худди шундай электронлар дифракциясини Томсон ва Тартаковскйлар ҳам кузатишган. Ҳозирги вақтда электронлар дифракциясидан моддаларнинг структурасини ўрганишда кенг фойдаланилмоқда. Электронлар дифракциясини кузатишда ишлатиладиган асбоб — электронограф деб аталади. Бундан ташқари моддаларнинг структура тузилишини нейтронлар дифракцияси ёрдамида ўрганиш ҳам мумкин. Водород молекуласи, гелий атоми ва бошқа заррачаларнинг электрон дифракциялари шу усулда батафсил ўрганилган. Буларнинг ҳаммаси, заррачалар ҳаракати икки ёқлами — корпускуляр ва тўлқин табиатга эга эканлигини батамон тасдиқлади.

Агар биз 2.40 тенглама бўйича турли хил обьектлар учун тўлқин узунликни ҳисобласак макрообъектлар учун бу миқдор жуда кичик қийматга эга эканлиги маълум бўлади. Масалан: 1 массага эга бўлган заррача 1 см/сек тезлик билан ҳаракат қилса, тўлқин узунлиги $\lambda = 6,6 \cdot 10^{-29}$ м га тенг бўлишини кузатишмиз мумкин. Бу тўлқин узунликнинг қийматини аниқлаш анча мураккаб иш. Агар тўлқин узунлиги атом радиуси -10^{-10} м дан жуда кичик бўлса, у ҳолда дифракцион панжарани куриш ёки заррачаларнинг тўлқин табиатини бирон-бир қурилма ёрдамида кузатиш мумкин бўлмайди. Микрозаррачаларда эса аҳвол бир оз бошқача. Масалан, 1 в потенциал билан ҳаракатлантирилган электроннинг тезлиги ($v = 5,93 \cdot 10^5$ м/с) унинг тўлқин узунлигига боғлиқ бўлди. Электронлар оқими (ёки микрозаррачалар) дифракцион панжарадан ўтаётганда, уларнинг интенсивлиги маълум бир йўналишда ортади, баъзан де-Бройль тенгламасига асосан камаяди. Электронлар оқимининг интенсивлиги электронларнинг экранда тақсимланиш эҳтимоли билан аниқланади.

Шундай қилиб, микрозаррачаларнинг тақсимланиш эҳтималлариниң түлқинсиз мумкин. Бунда микрозаррачаларнинг ҳаракат траекторияси корпускуляр ва түлқин табиатга эга эканлиги намоён бўлади. Купгина ҳолларда де-Бройль түлқинлари — түлқин эҳтимоллари деб аталади.

Де-Бройль тенгламаси узгармас кинетик энергия ва тезликка эга бўлган микрозаррачалар оқимининг дифракцияланиш натижаларини айтиб бериш учун жуда қулайдир, ваҳолангни де-Бройль түлқин узунлиги λ — узгармасдир. Бироқ шуни хам ҳисобга олиш керакки, атом ва молекулаларнинг потенциал (кинетик) энергиялари заррачалар орасидаги масофага боғлиқ бўлади. Шу сабабли де-Бройль тенгламасини бундай ҳолатда туғридан-туғри ишлатиб бўлмайди. Демак, юқорида келтирилган ҳолатларни бирмунча умумлаштириш талаб қилинади.

2.9. КВАНТ МЕХАНИКАСИ. ШРЕДИНГЕР ТЕНГЛАМАСИ

Де-Бройль тенгламаси микрозаррачалар ҳаракатининг механикасини очишга асос бўлди. 1925—1926 йилларда Гейзенберг ва Шредингер — бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда ҳаракат механикасининг икки вариантини таклиф қилдилар. Кейинчалик бу икки вариант ҳам туғри деб топилди. Шредингер усули ҳисоблашда жуда қулай бўлиб қолди. Шунинг учун атом ва молекулаларнинг тузилиш назарияси шу усулга асосланди. Микрообъектлар механикаси — квант механикаси номи билан аталади ва Ньютон қонунларига асосланади. Оддий заррачаларнинг ҳаракати эса классик механика деб аталди.

Зоммерфельд квант механикаси назарияси Бор назариясидан фарқ қилиб, сунъий бирималарнинг хоссаларини классик квантлар қоидаси асосида эмас, балки тажриба натижаларига асосланниб тушунтиради.

Квант механикада микрозаррачаларнинг ҳаракатланиш қонунлари Шредингер тенгламаси асосида ифодаланади. Классик механикадаги Ньютон қонунлари каби, бу тенгламани қандайдир умумий ҳолатга келтириб бўлмайди, балки уни маълум оптик ва механик тенгламалар оралиғидаги тенглама деб қаралиши мумкин.

Шредингер тенгламаси дифференциал тенглама бўлиб, атом — молекуляр таълимотни ўрганишда қўлланилади. Чунончи, битта заррача учун Шредингер тенгламаси қўйидаги ифодаланади:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 \cdot m} \left(\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \frac{d^2\cdot\Phi}{dy^2} + \frac{d^2\Phi}{dz^2} \right) + U\Phi = E\Phi \quad (2.40)$$

Бу ерда \hbar — Планк доимийлиги. m — заррача массаси, U — потенциал энергия, e — түлқин энергияси, x, y, z — координаталар.

Бу тенгламадаги ўзгарувчан Φ — нинг қиймати түлқин функцияси дейилади. Φ^2 — маълум физик маънога эга булиб, заррачаларнинг элементнинг V — ҳажмида бўла олиш эҳтимолини, яъни

лектрон зичлікни ифодалайди. Физик маңносига күра тұлқин функция максимал, тұхтосыз ва бир турлы қийматта эга бўлиб, заррача мавжуд була олмайдиган ҳолатда у иолга тенг бўлиши мумкин. Масалан, атомдаги ядродан чексиз катта масофада бўлган электроннинг ҳаракатини назарда тутсак, ф нинг қиймати бу колда иолга тенг бўлади.

Маълум E энергияга ва хоссага эга булган атом ҳамда молекулат тузилиш назарияси ҳақидаги масалани ҳал қилинган Шредингер тенгламасидаги функцияни аниқлашнинг узи кифоя. Бироқ кўпгина солларда Шредингер тенгламаси анча қийин математик масала ҳисобланади. Атом ва молекулаларни квант механик асосда тушунтириш учун алоҳида бирлик системаси қабул қилинган. Бу система фойдаланаётган ва олинаётган тенгламаларни ёзиши бирмунча соддалаштириш имконини беради. Бу системада узунлик бирлиги қилиб, водород атомида ҳаракатланаётган электрон радиуси қабул қилинган яъни $a_0 = \frac{h^2}{me^2} = 0,529$ нм энергия бирлиги қилиб, ана шу орбитадаги электроннинг потенциал энергияси, яъни $E = \frac{me^4}{h^2} = \frac{e^2}{a_0} = 27,2$ эВ қабул қилинган.

Электр заряди ва масса бирлиги қилиб, электрон массаси ва заряди қабул қилинган. Бу бирликтар инглиз олими Хартри томонидан таклиф қилингани учун Хартри бирликлари ёки атом бирликлари деб юритилади.

Атом бирликларидан фойдаланиб битта электрон учун Шредингер тенгламаси қуйидагича ифода қилинади:

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} \right) + U\psi = E\psi$$

Бу ерда:

U — потенциал энергия, E — умумий энергия, x, y, z — координаталар. Дифференциал тұлқин тенгламасида квант механикаси тушунчаси умумий тушунчалардан кескин фарқ қиласы. Квант механикаси заррачаларнинг траекторияси, координаталари ва маълум бир ҳолатдаги тезликлар тушунчасини ифодаламасдан, балки заррачаларни бўла олиш эҳтимолини кўрсатади. Лекин квант механикасида заррачаларнинг импульс моменти, энергияси ва масса миқдорлари сақланиб қолган. Шу сабабли электроннинг атомдаги ёки молекуладаги ҳаракати тушунчаси квант молекуласидаги электроннинг ҳолати билан изоҳланади.

Квант механикасидаги асосий ҳолатлардан бири Гейзенберг томонидан аниқланган ноаниқлик принципидир. Бу принципга ғувоғиқ бир вақтнинг ўзида заррачаларнинг ҳолатини ва унинг импульси $P=mv$ ни бир-бiriга нисбатан аниқлаш мумкин эмас. Агар заррачаларнинг турган ўрни (координаталари)ни қанчалик аниқ ўлчаса, шунчалик унинг импульси ноаниқ ёки аксинча, қанчалик импульс аниқ бўлса, шунчалик уларнинг жойлашган ўрни ноаниқ бўлади. У ҳолда ноаниқлик нисбатлари қуйидаги кўришга эга бўлади:

$$\Delta x \cdot \Delta P_x > \hbar \quad (2.42)$$

ёки

$$\Delta x \cdot \Delta V_x > \frac{\hbar}{m} \quad (2.43)$$

Бу ерда: Δx — заррачаларнинг ноаниқлик ҳолатлари (яъни кузатилаётгани вақтдаги x ўқидаги жойлашган ўрни), ΔP_x ва ΔV_x — x ўқи бўйича заррачаларнинг тезлиги ва импульслари ноаниқлик миқдорлари.

Худди шунга ўхашаш нисбатларни y ва z ўқлари бўйича ҳам ёзи шимиз мумкин. Бундай ноаниқлик нисбатлари кўпгина ҳодисаларни осон изоҳлаб беради. Бунга мисол қилиб водород атомидаги электрон ҳаракатининг ноаниқлик нисбатини кўриб чиқамиз.

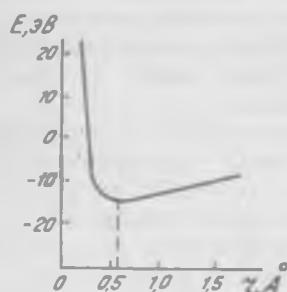
Агар, электрон ҳаракати r — радиус ичида содир бўлади деб ҳисобласак, у ҳолда ноаниқлик ҳаракати r га тенг деб қабул қилинини мумкин. Бу ерда юқоридаги тенгламага асосан электрон минимал ноаниқлиги ΔP нм электрон импульси P га тенг бўлган ҳолатда $\frac{\hbar}{r}$ га баравар деб олишимиз мумкин (2.42). Бизга маълумки, импульс қиймати ноаниқлик қийматидан кичик бўлиши мумкин эмас. Шуннинг учун импульснинг минимал қиймати $P = \frac{\hbar}{r}$ (2.44) га тенг бўлади.

Электрон энергияси $\frac{P^2}{2m_e}$ қиймат асосида ҳосил бўлган кинетик энергия билан ядродан r масофада мавжуд бўлган $\frac{e^2}{2}$ потенциал энергия йиғиндинсига тенг бўлади. Бу ҳолда, водород атомидаги электроннинг умумий энергияси E қуйидаги қийматга тенг бўлади:

$$E = \left(\frac{\hbar^2}{2m_e \cdot r^2} \right) - \left(\frac{e^2}{r} \right) \quad (2.45)$$

Электроннинг умумий энергияси E билан радиуси r орасидаги боғлиниш 2.9- расмда кўрсатилган.

Бу расмда кўриниб турибдик, E минимал қийматга эга бўлганда r_0 қийматини осон топишмиз мумкин, чунки минимум нуқтасида $dE/dr = 0$ га тенг бўлади. Юқоридаги тенгламани дифференциялаб,



2.9-расм. Электрон энергияси билан унинг ҳаракатлана оладиган радиус орасидаги боғланниш.

$$\left(\frac{\hbar^2}{m_e \cdot r_0} \right) + e^2 = 0 \text{ ни ҳосил қиласиз.}$$

Тенгламадан

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{m_e \cdot e^2} \quad \text{бўлади.} \quad (2.46)$$

Топилган r_0 қийматини (2.45) тенгламага қўйиб, водород атомидаги электроннинг минимал энергия қийматини топишмиз мумкин:

$$E_{\min} = -\left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{m_e \cdot e^4}{\hbar^2} \right) \quad (2.47)$$

Олинган натижалар чуқур маънога эга. Классик тасаввурларга асосан электрон ядрога қулаб тушган вақтда унинг энергияси минимал қийматга эга булади. Лекин квант механикаси электроннинг тинч ҳолатда эмас, балки r_0 бўлган чегарарадаги энергияси минимал қийматга эга эканлигини кўрсатади. Бундай ҳолатда эса бу чегара ичидаги электроннинг аниқ ҳолатини тавсифлаш мумкин эмас. Шунинг учун $r < r_0$ бўлганда электрон энергияси ортиб боради (2.46) ва (2.47) тенгламаларни тенгаштириб, r_0 нинг қиймати биринчи орбита радиуси қийматига тенг эканлигини кўришимиз мумкин. (2.47) ва (2.21) тенгламаларни таққослаб эса ноаниқлик нисбати асосида топилган Е нинг қиймати Бор назариясида кўрсатилган ва водород спектрини текшириш натижасида топилган водород атомидаги электроннинг минимал қийматига мос келишини кузатишими мумкин.

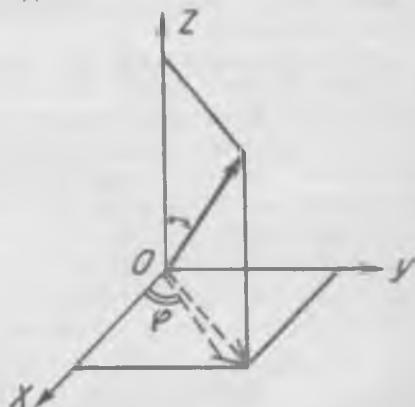
Юқорида келтирилган холосалар тахминийдир, чунки электроннинг атомдаги ҳаракатини аниқ сфера бўйлаб чегаралаб бўлмайди. Шунга қарамасдан бу холосалар, электрон нима учун ядрога қулаб тушмаслиги ва унинг энергияси минимал қийматга эга эканлигини изоҳлаб беришда катта роль ўйнайди. Водород атоми учун Шредингер тенгламасини ечилганда ҳам худди шундай натижалар олиниши мумкин. Лекин буннинг учун мураккаб электрон ҳисоблаш машиналаридан фойдаланиш талаб этилади.

2.10 ВОДОРОД АТОМИ ТУЗИЛИШНИ КВАНТ-МЕХАНИК НАЗАРИЯ АСОСИДА ТУШУНТИРИШ

Водород атоми жуда содда тузилган булиб, унинг ядро майдонида биттагина электрон ҳаракатланади. Бундай ҳолатда Шредингер тенгламасига мувофиқ потенциал энергия U функцияси қуйидаги кўринишга эга булади:

$$U = -\frac{e^2}{r} \quad (2.48)$$

2.48 тенгламанинг ечимини мураккаб математик масала бўлгани сабабли унн бу ерда куриб чиқиш имкони йўқ. Шунинг учун тенглама ечимининг асосий хоссалари ва физик маъноларинигина белгилаб чиқамиз. Бундай масаладаги электрон ҳаракатини маркази атом ядросига мос келадиган қутбланган система координаталарида кузатиш бирмунча қулайдир (2.10-расм).



2.10.-расм. Қутбланган координаталар системаси.

Агар, түгри бурчаклы система координаталарыда заррачаларнинг ҳолати x , y ва z билан берилса, қутбланган системада вектор радиус r (марказдан олинган масофа), θ бурчаги (кенглик бурчаги) ва ϕ билан белгиланади. Расмдан күриниб турибдики, қутбланган координаталар түгри бурчаклы координаталар билан қойыладиган нисбатда боғланган:

$$\begin{aligned}x &= r \cdot \sin \theta \cos \phi \\y &= r \cdot \sin \theta \sin \phi \\z &= r \cdot \cos \theta\end{aligned}\quad (2.49)$$

у ҳолда ϕ — функциясини фақатгина битта функцияси ўзгарадиган уч функция купайтмаси деб олиш мумкин:

$$\Phi = (r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

$R(r)$ түлқин функциясининг радиал қисми, $\Theta(\theta) \Phi(\phi)$ купайтма эса унинг бурчак қисми деб аталади.

Учинчи даражали ифоданинг ҳосил булиши, бутун қийматга эга булган масалани ечишда учта миқдор ҳосил булишига, яъни, учта квант сони ҳосил булишига олиб келади ва n , l , m_e ҳарфлар билан белгиланади. Бу миқдорлар түлқин функциясини ташкил қилган радиал ва бурчаксимон миқдорларни ифодалайди. Умумий күринишда водород атоми учун Шредингер тенгламасини ечиш натижалари қойидаги ифодаланади:

$$R(r) = f_1(n, l); \Theta(\Theta) = f_2(l \cdot m_e); \Phi(\phi) = f_3(m_e \cdot l) \quad (2.49)$$

Квант сонлар n , l ва m_e эса қойидаги қийматларга эга бўлади:

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots, \infty,$$

$$l = 0, +1, 2, 3, 4, \dots, (n - 1)$$

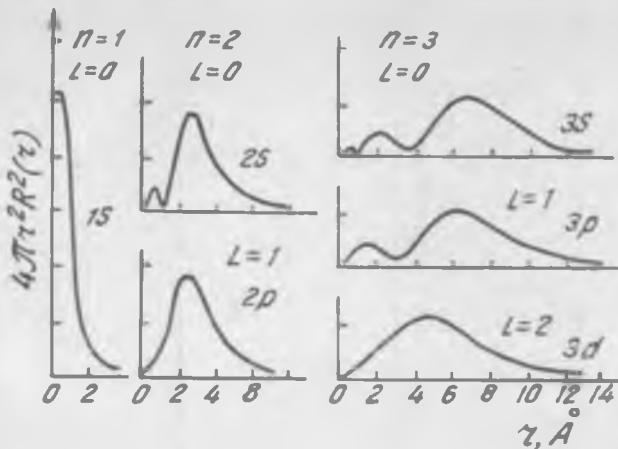
$$m_e = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots, \pm l \quad (2.50)$$

Ушбу квант сонлар фақат водород атомидаги электрон ҳаракатиниги на эмас, балки бошқа ҳар қандай атомлардаги электронлар ҳаракатиги ҳам ифодалайди.

2.49 тенгламадан күриниб турибдики, R — функция n ва l квант сонларини ўз ичига олган. Шунинг учун R функция атомлардаги электронлар бўла олишининг радиал тақсим таниш эҳтимолини белгилайди. Бу функцияларнинг водород атоми учун график тасвири 2.11-расмда кўрсатилган. Бу ерда ордината ўқлари буйича $R^2(r)$ нинг $4\pi r^2$ га кўпайтирилган қийматлари қўйилган. Бу кўпайтмани киритишдан мақсад қутбланган система координатидаги элемент ҳажми dV ни, dr қалъинликка эга булган қатламдаги шарнинг ҳажми деб қарааш мумкин:

$$dV = 4 \pi r^2 dr$$

Φ^2 функцияни $4 \pi r^2$ га кўпайтириб ҳажм бирлигига нисбатан эмас. Балки атом ядрои орасидаги масофа бирлигига нисбатан олинган радиал тақсимланган электронлар зичлиги эҳтимолини келтириб чиқарамиз.



2.11-расм. Түрли ҳолатта водород атомидаги электронларни радиал тақсимланиш өткізділген.

Кейинчалик Бор — Зоммерфельдтарнинг электрон маълум бир орбита бўйлаб ҳаракатланиши назария тари квант-механик назария билан алмаштирилди. Бу назарияга мувофиқ электрон атом ҳажмининг ҳар қайси шуктасида бўлиши мумкин-у лекин унинг ядро атрофидаги фазонинг ҳамма жойида бўлиш өткізділтиги бирдек бўлмайди. Демак, орбита электрон ҳаракатланадиган оддий йўл эмас, балки у электроннинг бўлиб туриш өткізділтиги энг юқори бўлган фазовий ўринидир. Ядро атрофидаги фазода электроннинг бўлиб туриш өткізділтигини акс этдирадиган манзарани қуюқ ва сийрак соҳаларга эга бўлган электрон булут деб тасаввур қилсан, унинг шакли орбитал номли махсус ϕ^2 функциялар билан тасвиirlана олади. Эндиликда орбитал термини орбита терминни ўринда ишлатилади ва атомда электроннинг ҳаракати ўзига хос маълум тўлқин функция — ϕ билан белгиланади.

Атомдаги электронларнинг ҳолатини қўйидагича белгилаш қабул қилинган:

Бош квант сони n бутун сонлар, яъни $n = 1, 2, 3, 4 \dots \infty$ билан орбитал квант сони l — эта бутун сонлар $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ ва ҳарфлар $s, p, d, f, g, h \dots$ билан белгиланади.

Биринчи тўртта ҳарф атомларнинг спектр серияларига мос келади, иккита охирги g ва h ҳарф f дан кейин келадиган алфавитдан олинган. Демак, $1s$ деганда, $n = 1$ ва $l = 0$ га teng бўлгандаги электронни, $2p$ деганда $n = 2$, $l = 3$ га teng бўлган ҳолатдаги электронлар тушунилади. Атомдаги электронлар сони эса ҳарфларнинг даражаснда кўрсатилади. Масалан: $2s^2$ (икки ЭС икки деб ўқилади) атомда $n = 2$ ва $l = 0$ бўлганда 2 та электрон борлигини кўрсатади (2.1-жадвал).

2. 2-жадвалда водород атомидаги баъзи электронлар ҳолатларининг тўлқин функциялари келтирилган. Уларнинг миқдори атом бирлигидан

Түрли холаттагы электронларнинг квант соңлары

n	1		2		3	
l	0	0	1	0	1	2
m_l	0	0	± 1	0	0	± 1
m_s	$\frac{+1/2}{-1/2}$	$\frac{+1/2}{-1/2}$	$\frac{+1/2}{-1/2}$	$\frac{+1/2}{-1/2}$	$\frac{+1/2}{-1/2}$	$\frac{+1/2}{-1/2}$
Орбиталар белгиси	$1s$	$2s$	$2p_z$	$2p_x$	$2p_y$	$3s$
l — мөнзүүнүүрдүүктүүлүк төрдөрдөгөн электронлар соңы	2	2	6	2	6	10
n — мөнзүүнүүрдүүктүүлүк төрдөрдөгөн максимал электронлар соңы	2	8			18	

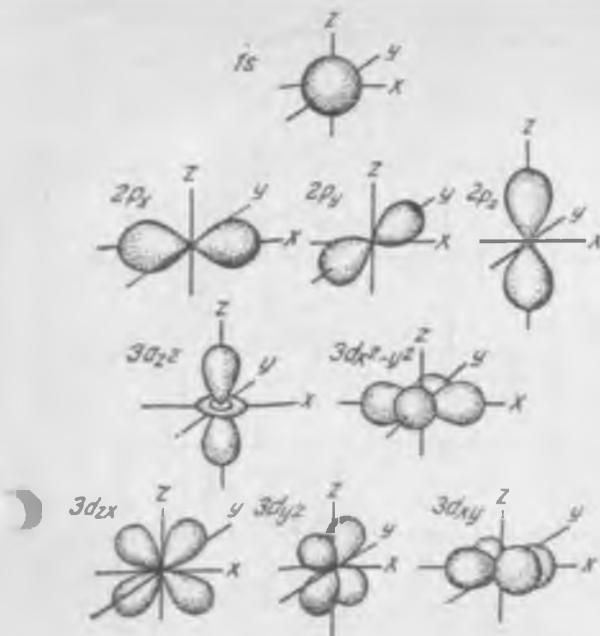
Водород атомидаги электронларнинг тұлқин функциялари

Орбиталлар	Радиал қисмы	Бурчак қисмы
1s	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2s	$-\frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot (2-r) \cdot e^{-\frac{r}{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2p _x	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{x}{r}\right)$
2p _z	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{z}{r}\right)$
2p _y	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{y}{r}\right)$
3d _{x^2 - y^2}	$\frac{4}{81 \cdot \sqrt{30}} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{r}{3}}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \cdot [(x^2 - y^2)/r^2]$
3d _{xz}	$\frac{4}{81 \cdot \sqrt{30}} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{r}{3}}$	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2\pi}} \left(\frac{xz}{r^2}\right)$
3d _{z^2}	$\frac{4}{81 \cdot \sqrt{30}} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{r}{3}}$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} \cdot [(3z^2 - r^2)/r^2]$
3d _{yz}	$\frac{4}{81 \cdot \sqrt{30}} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{r}{3}}$	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{yz}{r^2}\right)$
3d _{xy}	$\frac{4}{81 \cdot \sqrt{30}} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{r}{3}}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{xy}{r^2}\right)$

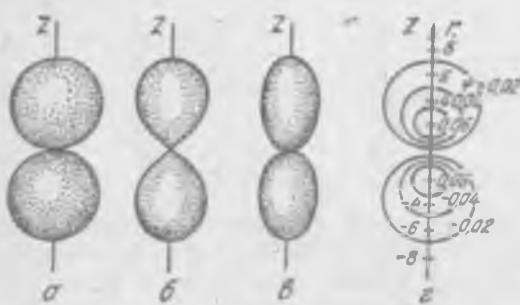
Берилған. Бундан ташқары тригонометрик бурчакларнинг функциялари өзүштің қисқартырылған мәссада r масофада ва x, y, z координаталарда өзүштің қисқартырылған. Худди шунга үхшаш тұлқин функцияларн билан бірге электронлы ионларда (He^+ , Li^{+2} ва башқалар) электронлар ҳаракатинн ифодалаш мүмкін. Бунда бу ионларнинг тұлқин функцияларини $\vartheta^{3/2}$ га күпайтириб ва r үрнігін $z \cdot r$ миқдорини құйиши кифоя.

Тұлқин функцияларні график тасвирлаш учун түрли усуллар мавжуд. Булардан бири электронлар зәнчлигіні радиал тақсим-ланиш чиэни үсули билан биз юқорида танишдик.

Электрон булатлары шакли маълум даражада тұлқин функцияларнинг $\Theta (\theta)$ ф (ф) бурчакларини аниқладын. Уларнинг шаклини тасвирлаш учун қутб диаграммаларидан фойдаланилади. Диа-



2.12-расм. Атомда турли ҳолатдаги электрон булатларининг шакли (қутбланган диаграмма).



2.13-расм. $2P_z$ — орбиталининг тасвири
а — ψ нинг қутбланган диаграммаси
б — ψ^2 нинг қутбланган диаграммаси
в — ψ нинг чегараланған юзасы
ч — контур диаграмма

эга. Орбитал шакллари химиявий боғланиш түшүнтиришда катта роль үйнайды. Кейинчалик шакттаридан күп фойдаланамыз.

граммани түзишда координата үқларининг бошланиш нүктасидаң $\Theta(\theta)$ $\Phi(\phi)$ ларнинг миқдорларига мос бўлган ўлчамлар қўйинб борилади. Сунгги ўлчам бўлаги орбиталнинг шаклини кўрсатади. Кўпгина ҳолларда қутблараро диаграмма $\Theta(\theta)$ $\Phi(\phi)$ қийматлари орқали эмас, балки уларнинг квадратлари орқали белгиланади. Бундай шакллар баъзи электрон ҳолатларин учун 2.12-расмда кўрсатилган бўлиб, уларни юкорида келтирилган жадвалдаги формуулалар билан таққослаш мумкин.

Бундан ташқари электрон булатларининг шаклини ичдиа кўп қисмни (масалан, 95% ини) өгатлаган булатларнинг чегараланган юза орқали ҳам кўрсатиш мумкин. Агар расмда тўлқин функциянинг аниқ миқдорини кўрсатиш талаб қилинса, у ҳолда Φ (ёки Φ^2) учун нуқталарни бирлаштирувчи контур диаграммалардан фойдаланилади. 2.13-расмда водород атомидаги $2P_z$ — орбиталининг турли тасвириларн кўрсатилган.

Шунга қарамай, кўрсатилган расмлар турли шаклларга эга, яъни P_z — орбитал ўзига хос бир хил симметрик шаклга ҳосил бўлиш табиатини шуларга үхаш орбитал

2.11. АТОМДАГИ ЭЛЕКТРОНЛАРНИНГ КВАНТ СОНЛАРИ

Квант сонлари фақатгина водород атомидаги электроннингине эмас, балки ҳар қандай электронлар ҳаракатининг фазовий йўналишини ҳам ифодалайди. Квант сонлари элементларнинг хоссалари ва химиявий боғланиш табиатини ўрганишда катта роль ўйнайди. Шу сабабли уларнинг маъносини чукур англаш олиш, зарур бўлганда уларни назарий ва амалий мақсадларда қуллашни билиш талаб этилади.

Хозирги вақтда электрон ҳолатини тўртта квант сон билан белгилаш қабул қилинган бўлиб, булар бош квант сони, n , орбитал квант сони, l , магнит квант сони, m_e , спин квант сони, m_s лардир.

Квант сонлари n , l , m_e ва m_s электрон булатларнинг геометрик шакллари бир-биридан фарқ қилишини ҳамда электрон ҳаракатининг физик маъносини англалади.

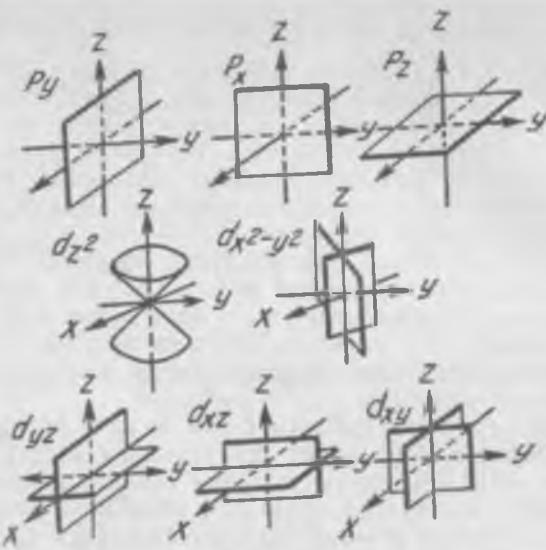
Бош квант сони « n » қиймати 1 дан ∞ гача бўлган бутун сонларга тенг бўлади. Бош квант сон атомдаги электрон қаватини, ёки маълум энергетик погона юзасини характерлайди. Квант юзаси чегараси деб, $\Phi=0$ бўлган ҳолатдаги геометрик нуқтага айтилади. Агар $\Phi=0$ бўлса, $\Phi^2=0$ бўлади. Шунинг учун электрон булатларнинг зичлиги квант чегарасида нолга тенг. Квантларга ядродан чексиз узоқликда ётган юзалар ҳам қушилади, чунки бундай ҳолатда ҳам ҳар доим $\Phi=0$ бўлади. Қаватларда электрон булатларнинг тақсимланиши маълум умумий қонуниятга асосланган. Микрозаррачаларнинг ҳаракатини оддий тўлқин ҳаракати тенгламаси орқали ифодалаш мумкин. Ҳар қандай тўлқинда тебраниш сони нолга тенг бўлган нуқта бўлади. Агар тебраниш жараёни уч хил йўналишда содир бўлса, улар биргаликда хосил қилган нуқталар қават юзасини ташкил қилади. Атомларда қават юзалари икки хил кўринишда бўлади: 1) атом (ёки ядро) марказидан ўтадиган қаватнинг юза сфераси ядро марказига мос келади; 2) атом (ядро) марказидан ўтмайдиган қаватнинг юза сфераси эса текис ёки конуссимон шаклга эга бўлади. Қаватларнинг сферик юзали бўлиши тўлқин функциянинг радиал қисмини кўрсатади, яъни ядродан маълум масофада $\Phi=0$ бўлади.

Орбитал квант сони « l » электроннинг тўлқин функцияси хосил қилган қават юзаларининг ядродан ўтиш сонини белгилайди. Юқорида қайд этилганидек қават юзаларидан биттаси ҳар доим ядродан чексиз масофада жойлашган бўлади, яъни l нинг қиймати о дан $n=1$ гача ўзгаради.

2.14-расмда атом марказидан ўтувчи турли ҳолатлардаги электронларнинг қават юзалари жойлашни кўрсатилган.

Шундай килиб « l » орбиталлар шакли (аниқроғи симметрияси) ни ани қлайди. Ҳамма s -орбиталлар ($l=0$) сферик (бурчак тўлқин функцияси ўзгармас бўлиб, ядродан ўтадиган қават юзаларга эга эмас), p -орбиталлар гантел, d -орбиталлар тўрт парракли шаклларга эга бўлади.

Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, квант механикаси тушунчасига асосан электрон атом ядродан ҳар қандай масофада бўла олиши мум-



2.14-расм. Электронларнинг турли ҳолатдаги қават юзаларининг жойлашиши.

кин, лекин атомнинг турли нүкталарида була олиш эҳтимоллари ҳар хил бўлади. Электрон булутларнинг атомда тақсимланишини билган ҳолда ядродан электронгача бўлган ўртача масофа — $r_{\text{брта}}$ ҳисоблашимиз мумкин. Бу ўртача масофа $r_{\text{брта}}$ орбитал ўтчамини шифоладайди. Шунга асосланаб, $r_{\text{брта}}$ қиймати радиал тақсимланиш функциясини интеграллаш йўли билан топилади.

$r_{\text{брта}}$ қиймати η ва l миқдорлар орқали аниқланади. Водород атомидаги электрон ва водородга ўхшашиб ионлар электронлари учун бу боғланиш қуйидаги нисбатда бўлади:

$$r_{\text{брта}} = \frac{d_0 n^2}{\eta} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \quad (2.51)$$

Бу ерда η — ядро заряди

d_0 — биринчи Бор орбитасининг диаметри.

Бу тенгламадан кўриниш турбидики, $r_{\text{брта}}$ нинг миқдори тахминан n^2 га пропорционалдир. Шунинг учун l миқдори орбитал ўтчамини аниқлайди, деб айтиш мумкин. Водород атомидаги электроннинг була олиш эҳтимолининг $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ ва ҳ.к. ҳолатлари Бор орбиталлари радиусларига мос келади.

Водород атомидаги электрон энергияси фақат l нинг қийматига бошади. У тозиҳ Шрёдингер тенгламасини салми қўйишти ишбатни беради:

$$E = - \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{m_p \cdot e^4 Z^2}{\pi^2 \cdot h^2} \right) \quad (2.52)$$

Бу төглама Бор пазариясига мос келади. Водород атомидаги электроннинг асосий характеристикаси — энергияси « ℓ » билан белгиланган лиги сабабли уни бош квант сони деб юртиши қабул қилинган.

Орбитал квант сони « ℓ » электрон импульсининг орбитал моменти « M » нинг миқдорини белгилайди, яъни:

$$M = \hbar \cdot \sqrt{l(l+1)}$$

Бизга маълумкин, импульс моменти вектор катталиктадир. Унинг йўналиши m_e квант сони билан аниқланади ва орбиталларнинг фазодаги жойланишини ифодалайди. Вектор йўналишини унинг маълум бир ўққа нисбатан, масалан \hat{z} ўқига нисбатан проекцияси миқдори орқали топиш мумкин. Импульснинг орбитал моменти проекциясини қўйидаги нисбат билан аниқлаш мумкин:

$$M_z = \hbar m_e$$

Бу квант сони m_e магнит квант сони деб аталади. Чунки электрон орбиталнинг магнит моменти проекцияси шу сонга боғлиқ.

Шредингер тенгламаси ечимида кўрсатилган n, l ва m квант сонлари водород атомидаги электроннинг ҳаракат траекториясини тўлиқ белгилаб бера олмайди. Атом спектрларини кузатиш натижасида бу ҳарактеристикалардан ташқари тўртинчи квант сонини ҳам киритиш кераклиги маълум булиб қолди. Чунки тажриба натижаларига асосан электрон тўртинчи даражали озодликка эга, яъни оддий сўз билан айтганда у ўз ўки атрофида айланади. Электронларнинг ҳаракати «спин» билан белгиланади. Спин квант сони электрон ўзининг момент импульсига эга эканлигини билдиради. Бу тушунча электроннинг заряди ва массаси каби унинг асосий хоссаси ҳисобланади. Тажриба натижалари электрон моментининг проекцияси фақат иккита қийматга $+\frac{1}{2}\hbar$ ва $-\frac{1}{2}\hbar$ тенг эканлигини кўрсатди. Бу ерда мусбат ва манфиј ишораларнинг электроннинг турли йўналиши бўйича айланшини билдиради. Равшанки, спин квант сони m_s — фақат иккита қийматга $+\frac{1}{2}$ ва $-\frac{1}{2}$ эга бўлади. Спин квант сонларини тўлқин фунцкия орқали белгилаш учун унга кўпайтиричлар киритилади.

Демак, тўрттала квант сонлари n, l, m_e, m_s атомдаги электроннинг ҳаракатини тўлиқ тавсифлайди. Электроннинг ҳаракатини булардан бошқа хил бирликда ифодалаб бўлмайди. Зоро, водород атомидаги электроннинг энергияси n миқдори билан белгиланади-ю, бошқа квант сонларига боғлиқ бўлмайди. Бундан бир хил энергияга эга бўлган электронлар турли ҳолатларда бўлиши мумкин, деган холоса келиб чиқади. Бундай ҳолатлардаги электронлар «түгма» электронлар деб аталаади. Электронларнинг бундай түгма ҳолатлари ташки электр ёки магнит майдони таъсирида йўнқолиши мумкин. Бони квант сони n бир хил қийматга, l, m_e ва m_s , турли қийматга эга бўлган ҳолатдаги электронларга ташки майдон таъсири тўрлича бўлади. Натижада бундай ҳолатдаги электронларнинг энергияси ҳар хил қийматга эга бўлиб қолади. Буни магнит ёки электр майдонлари таъсирида спектр чизиқларининг нурланиши билан тушунтириш мумкин (Штарк ва Зееман эфектлари).

Водород атоми учун юқорида айтилган фикрларни худди шунга үхшаш битта электронли системалар — He^+ , Li^{2+} ва ионлар учун ҳам қўллаш мумкин. Бундай ҳолда электрон энергияси қўйидагича ёзилиши мумкин:

$$E = -\left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{m_e \cdot e^4 \cdot \pi^2}{n^2 \cdot \hbar^2}\right) \quad (2.52)$$

Кўп электронли атомлар. Водород атомидан бошқа кўп электронли атомлардаги ҳар қайси электроннинг ҳолатини ҳам тўрт квант сон n , l , m_l ва m_s билан белгилаш мумкин. Бу сонлар водород атомидаги квант сонлар қийматларига тенг деб қабул қилинади.

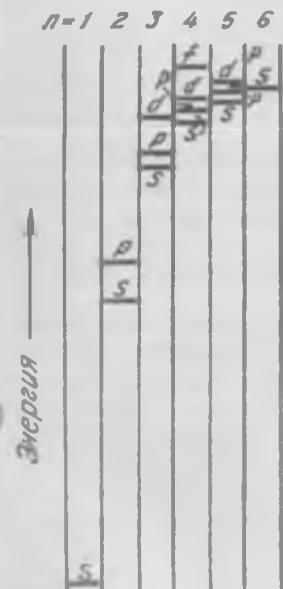
Кўп электронли атомларда электрон фақатгина ядро майдонидагина эмас, балки бошқа электронлараро майдонларда ҳам ҳаракатланади, яъни n бир хил қийматга, l эса турли қийматларга эга бўлганлиги сабабли электронларнинг энергияларни ҳам турли қийматга эга бўлиб қолади. Шунинг учун кўп электронли атомларда электрон энергияси иккى квант сони n ва l билан белгиланади. Бундай ҳолатда электроннинг энергияси n ва l ортиб бориши билан кўпаяди. Атомдаги электронлар сони ортиб боришидаги энергиянинг ўзгариши l ортиб боришидаги энергияга қараганда бирмунча сезиларли бўлади. Натрий атомидан чиқариб юборилган электроннинг квант сонлари $n = 3$, $l = 0$ (3s) га тенг бўлган қаватдаги ва $n = 3$, $l = 1$ (3p) га тенг бўлган қаватдаги энергияларнинг айримаси 2.1 эВ га тенг. Бу миқдор, квант сонлари $n = 3$, $l = 0$ (3s) ва $n = 4$, $l = 0$ (4s) га тенг бўлган қаватлардаги энергиялар айримаси миқдори (3,1 эВ) га яқинлашади. Электронлар сони ортиб борган сари атомларда l ўзгариши билан энергия сезиларли равишда ўзгаради. Бу атомларнинг тузилишини турлича бўлиши билан тушунтирилади. Умуман, кўп электронли атомларда энергетик қаватларнинг ўзгаришини қўйидагича ёзиш мумкин: $n \cdot s$, $(n - 1) d$ ва $(n - 2) f$ қаватлари энергиялари жиҳатидан бир-биридан кам фарқ қилиб, $n \cdot p$ қаватларига нисбатан кичкина қийматга эга бўлади.

Шундай қилиб, энергиянинг ортиб бориши қўйидаги энергетик қаватлар тартибида ҳарактерланади:

$$\begin{aligned} 1s &< 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p \\ &< 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p \end{aligned}$$

Қўйида кўп электронли атомларда энергетик қаватларнинг нисбий жойланиш схемаси курсатилган (2.15).

Келтирилган схема тахминий бўлиб, бир атомдан иккинчи атомга ўтган сари энергетик қаватларнинг жойланиши сезиларли ўзгариб боради. Кўп электронли атомларда электронларнинг ҳолатлари Паули принципи асосини



2.15-расм. Кўп электронли атомларда энергетик поғоналарнинг жойланиши.

даги квант механик қонунга жағоб бәради. Ушбу принципга мұвоғиқ атом ва молекулар системада түрттала квант сонлар бир-бираға тенг бүлған» иккита электрон бұла олмайды. Пәннің принципі атомдә бош квант сони n маңызда қийматтаға зерттеуде бүлған электронлар сонини чеклаб құяды.

Агар $n = 1$ бўлса, у ҳолда $l = 0$ вә $m_l = 0$ га зерттеуде бўлади. Шунинг учун $n = 1$ га тенг бўлғандаги электронлар бир-бирлардан спин квант сонлари билан фәрқ қылғади. Шундай қилиб, атомда бош квант сони $n = 1$ бўлған иккита электрон өзбеклеси мумкин.

$$n \quad l \quad m_l \quad m_s$$

$$1. \text{ Биринчи электрон } 1 \quad 0 \quad 0 \quad +\frac{1}{2}$$

$$2. \text{ Иккинчи электрон } 1 \quad 0 \quad 0 \quad -\frac{1}{2}$$

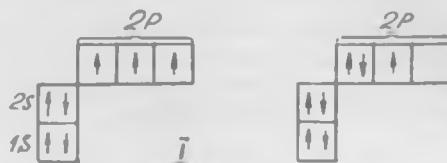
Шунга үшінші $n = 2$ бўлған ҳолатда квант сонлари бир-бираға үхшаш бўлмаган 8 электрон борлигини күзеттішмиз мумкин:

n	l	m_l	m_s	n	l	m_l	m_s
2	0	0	+1/2	2	1	0	+1/2
2	0	0	-1/2	2	1	0	-1/2
2	1	+1	+1/2	2	1	+1	+1/1
2	1	-1	-1/2	2	1	-1	-1/2

Худди шу усул билан бош квант сони $n=3$ га тенг бўлғандаги электронларнинг максимал сони күп билан 18 га, $n=4$ бўлғандаги 32 га тенг эканлыгини ҳисоблаб топиш мумкин. Умуман, бош квант сони n қийматтаға зерттеуде бўлса электронларнинг энг күп сони $2 n^2$ га тенг бўлади. Бош квант сони n нинг қиймати электронларнинг ядрогача бўлған ўртача масофасини белгилайди, шу сабабли бир хил қийматтаға зерттеуде бўлсан электронлар йиғиндиси электрон қават деб аталади (электрон қаватларни белгилаш юқорида кўрсатиб ўтилган эди).

n қаватда орбитал квант сони, l нинг қийматлари 0 дан ($n-1$) га қадар бўлиши мумкин. Юқорида кўрсатилганидек, ҳар қайси қаватдаги максимал электронлар сони $2 n^2$ га тенг бўлгани учун, яъни биринчи қаватда күп билан 2 та, иккинчи қаватда 8 та ва ҳоказо электрон бўлади. Шунга мұвоғиқ ҳар қайси қаватлардаги электронларнинг энг күп сони эса $2(2l+1)$ га тенг бўлади. Агар s қаватчада бир-бираға қарама-қарши спинга зерттеуде бўлған 2 та электрон бўлиши мумкин бўлса, p қаватчада электронлар сони олтига бўлади. У ҳолда электронлар спинлари қандай тақсимланади, деган савол туғилади. Масалан: азот атомидан

нинг электрон конфигурацияси $1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^3$ формулага эга (яъни биринчи қаватда 2 та иккинчи қаватда 5 та) бўлади. Бу формулага асосан электронларни икки хил вариантда жойлаштириш мумкин:



Ҳар қайси ячайкалар маълум орбиталга мос келади, яъни ҳар қайси орбиталда бир-бирiga қарама-қарши спинга эга бўлган икки электрон жойланishi мумкин. Биринчи схемада p электронлар турли m , қийматга, иккинчи схемада эса иккита p электронда m , қиймати бир хил. Шунга ухашаш кўпгина элементларда электронларнинг жойланиш варианtlари кўп сонни ташкил қилиади, яъни d қаватчаларда ячайкалар сони 5 га тенг бўлгани учун, d қаватчада 10 та, f қаватчаларда ячайкалар сони 7 га тенг бўлгани учун f қаватчада 14 та электрон жойлашиши мумкин.

Квант механикаси ва спектрал анализ натижалари шуни кўрсатадики, кам энергетик ҳолатга эга бўлган атомларда квант ячайкаларининг электронлар билан тўлиб бориши қўйидагича содир бўлади: квант ячайкаларга электронлар тақсимланишида биринчи навбатда улар магнит квант сони m , турли қийматларга эга бўлган электронлар билан тўлади, кейинчалик электронлар кўпайиб бориши натижасида ячайкаларда спини қарама-қарши бўлган электронлар жойлашади. Энергетик ячайкаларнинг электронлар билан тўлишида уларнинг спин квант сонлар йиғинидиси энг юқори қийматга эга бўлишга интилади. Бу Гунд қоидаси деб аталади. Ячайкаларнинг электронлар билан тўлиб бориши элементларнинг физик ва химиявий хоссалари даврий ўзгарнишинн вужудга келтиради.

Атом спектрларининг ҳосил бўлиши.

Агар атомларга ташқаридан ҳеч қандай таъсир бўлмаса, у ҳолда электронлар энг кам энергияга эга бўлган ҳолатда бўлади. Бундай ҳолатни атомнинг нормал ҳолати деб аталади. Агар атомга ташқаридан бирор-бир турдаги энергия таъсир этдирилса (яъни атомлар бир-бирлари билан тўқиашса, квант ёруғлик нури ютдирилса, иссиқлик энергияси берилса, электрон ёки нейтронлар билан бомбардимон қилинса ва ҳоказо) бир ёки бир неча электронлар энергияси юқори бўлган қаватчаларга ўтади. Атомнинг бундай ҳолатини қўзголган ҳолат деб аталади. Атомлар қўзголган ҳолатида жуда қисқа вақт (10^{-6} — 10^{-8} сек) давомида мавжуд бўла олади. Сўнгра электронлар энергияси кам бўлган қаватчаларни эгаллайди. Натижада электронлар бир ячайкадан иккинчи ячайкага ўтиши босқич билан содир бўлади. Энергияси катта бўлган қаватдан энергияси кичик бўлган қаватга электрон

ўтиши натижасыда атом үзидан квант нур чиқаради. Үнур Планк тенгламасыга мувофиқ қуындагычка аниқланады:

$$E_2 - E_1 = \hbar \nu \quad (2.53)$$

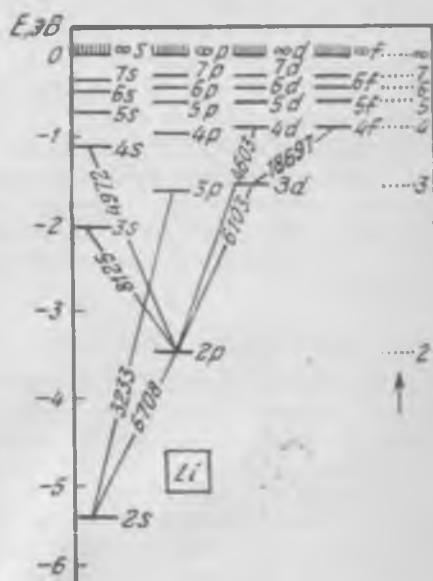
Бу тенглама нурнинг спектр чизиқларининг частотасини ифодалайди. Шундай қилиб, ҳар қайси спектр чизиқларининг ҳосил бўлишин электроннинг бир энергетик қаватчадан иккинчи энергетик қаватчага ўтишига мос келади. Бинобарин, электронларнинг катта қаватчадан кичик энергетик қаватчага ўтиши натижасида атомларнинг нормал ҳолатга айланishi элементнинг спектрлари билан характерланади.

Электронларнинг ички қаватлардан ташқи қаватларга ўтиши натижасида кўринадиган нурнинг тўлқин узунлигидан кичик тўлқин узунликка эга бўлган рентген нурлари ҳосил бўлади. Бу ички қаватлардаги электронларнинг ядро билан мустаҳкам боғланганligидан дарак беради. Шу сабабли электронларнинг ички қаватлардан ташқи қаватларга кўчиб ўтишида энергиянинг кескин ўзгиришлари содир бўлади. 2.53 тенгламага мувофиқ электронларнинг кўчиб ўтиши юқори частотали ва кичик тўлқин узунлигига эга бўлган нурланиш ҳосил қиласди. Рентген спектрлари кам сонли чизиқлардан иборат. Уларнинг частоталари электронлар бир элементдан бошқа элементга ўтиши натижасида ядро зарядларининг ортиши билан маълум қонуният асосида ўзгаради.

Атомларда ташқи электрон-
ларннг күчншида энергия кам
үзгәради ва бу күзга күрина-
диган ультрабинафша спектр-
лар ҳосил бўлишига олиб ке-
лади.

Спектр чизнұларнин үрга-
ниш элементлар атомларининг
электрон тузилишини, яғни
квант сонлар қыйматини ва
атомдаги электронлар энергия-
сини анықлашга имкон беради
(одатда атомларнинг электрон
тузилиши деганда уларнинг
оддий ҳолати түшүнілади).

Атомларнинг электрон түзилишини спектр чизиқлари орқали аниқлаш бирмунча мураккаб иш. Шунинг учун спектр чизиқлари маълум серияларга бўлинади ва квант механикаси қондасига муовфий, электронлар кўчиб ўтишида ҳосил бўлган спектр чизиқлар кузатилади. Тинимсиз изланишлар натижасида хозир-



2.16-расм. Литий атомида спектр ҳосил
бүлишини күрсатадынган схема. Солишинти-
риш учун водород атомидагы электрон-
нинг энергетик қавати көлтирилген.

ги вақтда күпгина элементларнинг электрон тузилишлари аниқланған. Элементларнинг атомлари спектрларини маълум бир системага солиша Д. И. Менделеев даврий қонуни катта роль ўйнади. 2.16-расмда литий атомидаги ташқи қаватда жойлашган электроннинг энергетик схемаси көлтирилган.

Турли қаватлардаги чизиқларнинг бир-бirlари билан тулашиб кетганилиги электронларнинг күчіб үтишини билдиради. Схемадаги тұлқын узунлиги спектр чизиқларига мос келади. Расмдан күриниб турибиди, литий атоми ташқи қаватидаги электрон $2s$ ҳолатда энг кам энергияга әга. Бу схемага асосланиб литийнинг спектр чизиғини чишиш мумкин. Ҳозирги вақтда атомларнинг спектр чизиқлары асосида расмда тасвирланғани каби диаграммалар чишиш қабул қилинган.

Күп электронты атомтарда энергетик қаватларни ва электронларнинг тақсимланишини, худди водород атомидагига үхшац, назарий квант механикаси усули билан ҳисоблаб чиқиш мумкин. Бунда математик жиҳатдан ғоят катта қийинчиликларга дуч келинади. Бундай ҳисоблашларни күп заррачалар учун таклиф қилинган Шредингер тенгламаси асосида ечиш мумкин бўлади:

$$\sum_{\kappa=1}^N \left[\left(\frac{d^2 \Phi}{dx_{\kappa}^2} + \frac{d^2 \Phi}{dy_{\kappa}^2} + \frac{d^2 \Phi}{dz_{\kappa}^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{e^2 z}{r_{\kappa}} - U_{\kappa} \right) \Phi \right] + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \Phi = 0 \quad (2.54)$$

Бу йигинди атомдаги ҳамма электронларга таалуткыли (r_{κ} — κ -электронлардан ядрогача бўлган масофа) дир.

U_{κ} — электронларнинг бир-бirlари билан итарилиш энергияларини ифодалайди. Унинг қиймати $\kappa = 1$ дан $\kappa = N$ гача тенг бўлгандаги $e^2/r_{\kappa i}$ йигиндига тенг бўлади. Бу ерда $r_{\kappa i}$ — κ - ва i -электронлар орасидаги масофа. Шундай қилиб, энг оддий күп электронли гелий атоми учун иккиламчи кўпайтма йигиндиси олтига энергетик коэффицентга әга бўлади. Ҳозиргача бундай масалани ечишининг аниқ усули таклиф қилинмаганлиги сабабли тахминий ечим усувларидан фойдаланилади. Бу тенгламани ечиш жуда катта меҳнат талаб қилғанлиги туфайли бунинг учун ҳозирги вақтда электрон ҳисоблаш машиналарига мурожаат қилинмоқда.

2.12. ИОНЛАНИШ ЭНЕРГИЯСИ ВА ЭЛЕКТРОНГА МОИИЛЛИК

Химиявий процессларда атомдаги электронларнинг орбиталларда қанчалик мустаҳкам жойлашганлиги катта роль ўйнайди. Бунинг учун, атомларнинг ионланиш энергияси тушунчасидан фойдаланилади.

Нормал ҳолатда турган атомларда битта электроннинг узилиб чиқиши учун сарф қилинган энергия миқдори ионланиш энергияси деб аталади. Бу тушунча молекулаларга ҳам таалуқлидир. Ионланиш энергияси миқдорини аниқлашда ҳам атомдаги электронларнинг энергетик қаватларини аниқлашдаги каби спектрал маълумотлардан фойдаланилади.

Қисқа тұлқинли спектрлар серияси асоснан ҳолатдаги атомлардан электронлар чиқиб кетгандан ажralиб чиққан энергияга

мос келади, яъни атомдан электронни чиқарып юбориш учун шунча энергия сарфлаш керак булади. Шундай қилиб, ионланиш энергиясини қисқа түлкүнли спектрлар частотасидан Планк тенгламаси ёрдамида ҳисоблаб топиш мумкин. Бу энергия энг кичик энергетик қаватни ифодалайди. Ионланиш энергиясини бошқа усуллар билан ҳам, чунончи, фотоионланиш ва электронлар билан тутиш усулларн билан аниқлаш мумкин. Ионланиш энергияси электрон вольтларда (eV) белгиланади, бу энергия күпинча ионланиш потенциали деб ҳам юритилади.

Водород атомининг ионланиш энергияси қўйидаги куринишга эга булади:

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{m_e \cdot e^4}{n^3} \right) \quad (2.55)$$

2.55 — формуладаги қўйматларни ўрнига қўйиб ҳисоблаш натижасида $I = 13,60$ эВ эга бўламиз.

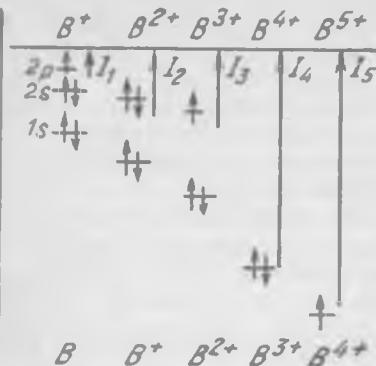
Кўп электронли атомларда ионланиш энергияси ҳам бир неча I_1 , I_2 , I_3 ... қўйматларга эга булади. Бу энергиялар биринчи, иккинчи, учинчи ва ҳоказо электронларнинг узилиш энергиясига мос келади. Ҳамма холларда ҳар доим $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$ булади. Чунки узилиб чиқаётган электронлар сони қанча кўп бўлса, ионнинг мусбат зарди ҳам шунча ортади, бу эса ўз навбатида шунча электронни ўзига тортади.

2.3-жадвалда баъзи атомларнинг ионланиш энергиялари қўймати келтирилган.

2.3- жадвал

Баъзи элементларнинг ионланиш энергияси

Атом	Электронылар				
	1	2	3	4	5
H	13,595				
He	24,581	54,403			
Li	5,390	75,619	122,419		
Be	9,320	18,206	153,850	217,657	
B	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127
C	11,256	24,376	47,871	64,48	392,00
N	14,53	25,593	47,426	77,450	97,863
O	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873
F	17,418	34,98	62,646	87,23	114,214
Ne	21,559	41,07	63,5	97,16	126,4
Na	5,138	47,29	71,65	98,88	138,60
Mg	7,644	15,031	80,12	109,29	141,23
Al	5,984	18,823	28,44	119,96	153,77
Si	8,149	16,34	33,46	45,13	166,73
P	10,484	19,72	30,156	51,354	65,007
S	10,357	23,4	35,0	47,29	72,5
Cl	13,01	23,80	39,90	53,5	67,80
Ar	15,755	27,62	40,90	59,79	75,0
K	4,339	31,81	46,0	60,90	82,6
Ca	6,111	11,868	51,21	67	84,39



2.17- расм. Бор атоми ва ионларининг энергетик погонаси ва ионланиш энергиясини тасвирлайдиган схема.

ортган сари күпайниши-ион радиусининг камайиши ва зарядининг ортиши билан тушунтирилади. Умуман олганда ҳар қандай атомнинг ионланиш даражасини ҳосил қилиш мумкин. Лекин химикларни фақат биринчи ионланиш энергияси қизиқтиради, чунки 1 эВ $9,664 \cdot 10^4$ Ж/мольга эквивалентdir. Шунинг учун химиявий жараёнларининг энергетик эффектлари биринчи ионланиш энергиялари билан үлчанади. Ҳақиқатан ҳам, энергия ютилиш ва ажralиши билан борадиган химиявий жараёнларда 1 моль моддага үнлаб, юзлаб Жоуль энергия сарф бўлган ёки ажralиб чиқсан бўлур эди. Масалан, фтор атомидан сттита электронни чиқариб юбориш учун $6,276 \cdot 10^4$ Ж/м энергия керак бўлган бўлур эди. Равшанки, ионланиш энергияси атомларни характерлашда катта аҳамиятга эга. Унинг қанчалик аҳамиятга эга эканлигини қўйида-ги мисолда яққол тасдиқлаш мумкин.

1962 Бартлетт O₂PtF₆ таркибли бирикма синтез қилди. Назарий тағсилотлар шуни кўрсатадики, бу бирикма O₂⁺ ва [PtF₆]⁻ ионлардан ташкил топган. Шундан сўнг Бартлетт O₂ ва Xe молекулаларининг ионланиш энергиялари миқдори жиҳатидан бир- бирiga яқинлигига (12,2 эВ, 12,13 эВ) эътибор берди ва ксенон билан худди шундай бирикма олиш мумкинлигига ишонч ҳосил қилди. Ҳақиқатан ҳам у Xe билан [PtF₆]⁻ ларни бир- бирiga таъсир эттириб, Xe PtF₆ бирикмасини синтез қилди.

Бу изланиш химия фанида инерт газлар бирикмаларини олишда катта аҳамиятга эга бўлди. Атомда электронларни ядро ўз майдонида ушлаб туради. Бу майдон атомга яқинлашган бошқа эркин электронларни ҳам тортиши мумкин. Лекин бу эркин электрон атомдаги электронларининг итарилиш кучига дуч келади. Назарий ва тажриба натижалари кўпгина атомларда қўшимча электронларининг ядрога тортилиш энергияси атомдаги электронларининг итарилиш энергиясидан катта бўлишини кўрсатади. Бун-

Бу жадвалдан ишқорий металлар энг кам ионланиш энергияси-га эгалиги кўриниб турибди. Бирланиш потенциалининг қиймати элементда I₁ дан I₂ га ўтгандайон-тез ўзгаради. Масалан, бор атомидаги 1, 2, 3 электронларга нисбатан 4 ва 5 электронларни узиш учун ўн баробар кўп энергия сарф қилинади. Бу ҳол электронларни қаватларга бўлишга имкон яратди. Бу ўзгаришни жадвалдан кўриш мумкин.

2.17-расмда бор атоми ва ионлари учун погоналар энергияси ва уларнинг I_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) бўлган-даги қийматлари кўрсатилган.

I₁ ва 2s электронларининг ядро билан боғланиш энергияси і

дай атомлар ўзларига ташқаридан бир электрон бириктириб олиб, барқарор манфий зарядлы ион ҳосил қиласы. Ажралиб чиққан энергия атомнинг электронга мойиллиги билан аниқланади. Электронга мойиллик ҳам ионланиш энергияси каби электрон вольтларда үлчанади.

Квантомеханик ҳисоблашлар икки ва ундан ортиқ электронларнинг атомга бирикниши натижасида ҳосил бўлган итарилиш энергияси хар доим тортилиш энергиясидан катта эканлигини кўрсатди. Шунинг учун атомнинг электронга мойиллиги икки ва ундан ортиқ электронлар учун манфий қийматга эга. Шунинг учун бир атомни кўп зарядли манфий ионлар (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} ва ҳоказо) эркин ҳолатда мавжуд була олмайди, яъни бундай ионлар молекулада ҳам, кристалларда ҳам мавжуд эмас. Баъзи модда молекулаларидағи Ca^{2+} , S^{2-} , Cu^{2+} , O^{2-} ва ҳоказо ионларни фақатгина шартли равишда мавжуд деб қараш мумкин. Электронга мойиллик ҳамма атомлар учун ҳам маълум деб бўлмайди. 2.4- жадвалда баъзи атомларнинг электронга мойиллиги қийматлари кеттирилган:

2.4- жадвал

Баъзи элемент атомларининг электронга мойиллиги

Атом	$E, \text{эВ}$						
H	0,754	O	1,27	Na	0,34	S	2,08
He	-0,22	N	0,21	Mg	-0,22	Cl	3,61
Li	0,59	C	1,47	Al	0,5	B	3,37
Be	0,38	F	3,45	Si	1,84	J	3,08
B	0,30	Ne	0,22	P	0,8	Se	2,02

2.4- жадвалдан электронга мойиллик энергияси галогенларда энг юқори қийматга эгалиги, фтордан йодга қараб электронга мойиллик олдин бир неча марта ортиши ва кейин эса камая бориши кўриниб турибди.

3-БОБ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ ДАВРИЙ ҚОНУНИ ВА ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ ДАВРИЙ СИСТЕМАСИ

3. 1. ДАВРИЙ ҚОНУН ВА УНИНГ ЗАМОНАВИЙ ТАЛҚИННИ

XIX аср бошларида элементларни алоҳида синфларга ажратиши мумкин эмас эди. Чунки элементларнинг сони жуда кам бўлганлиги билан бир қаторда элементларнинг атом массаси, физик ва химиявий хоссаларининг маълум қонуният асосида ўзгариши ҳали тўлиқ ўрганилмаган эди. Йлмий изланишлар натижасида янгидан-янги элементлар кашф этилиши билан бир қаторда уларнинг хоссалари, атомларининг тузилиши ўрганиб борилди, баъзи элементларнинг аввалдан маълум бўлган табиий группаларига ўхшаш элементлар группалари аниқлана борди. Элементлар ва уларнинг бирималари ҳақида тўплланган маълумотлар химиклар олдига барча элементларни синфларга ажратиш вазифасини қўйди. А. Лавуазье (1789 й), Берцеллиус (1812 й), Деберейнер

(1817 й.), Гмелин (1843 й.), Петтенкофер (1850 й.), Дюма (1851 й.), де Шанкуртуа (1862 й.), Нюлендс (1863 й.), Мейер (1869 й.) ва бошқа олнмлар элементларни синфларга ажратишига уриниб күрдилар. Аммо ҳеч ким химиявий элементлар орасида мавжуд бўлган ўзаро узвий боғланиш бўрлигини аниқ кўрсата олмади.

Улуғ рус олимни Д. И. Менделеев ўзининг кўп йиллик чуқур илмий изланишларида элементларнинг бирикмалар ҳосил қилиш хусусиятини, валентликларни, бирикмаларнинг шакли ҳамда хоссаларини ўрганди ва улар орасидаги даврийликни кашф этди. Тажриба натижаларига асосланниб 1869 йили Д. И. Менделеев даврий қонунни яратди ва уни қуидагича таърифлади: «Элементларнинг хоссалари, бирикмаларнинг шакли ва хоссалари атом массаларига даврий равишда боғлиқдир». Бу қонун ўша даврда маълум бўлган барча элементларнинг атом массалари ортиб бориши билан уларнинг хоссалари 7 та, 17 та ва 31 та элементдан кейин қайтарилишини изоҳлаб берди. Демак, элементлар ва улар бирикмаларнинг хоссалари маълум қонуният асосида даврий ўзгариши. Шунга асосланниб, Д. И. Менделеев элементларни маълум тартибда жойлаштириб, элементлар даврий системасини яратди.

Атом тузилишининг мукаммал ўрганилиши натижасида даврий қонуннинг моҳияти яққол намоён бўлди, элементларнинг хоссалари даврий равишда ўзгаришини талқин қилишга, уларнинг даврий системада жойлашиши билан химиявий хоссалари орасида маълум боғланиш борлигини аниқлашга имконият яратилди. Д. И. Менделеев даврий системасида бир элементдан иккичи элементга ўтилган сари атом ядросининг мусбат заряди ва электрон сони ортиб боради. Бу ўз навбатида химиявий элементларнинг хоссаларининг ўзгаришига олиб келади. Демак, элементнинг тартиб номери шунчаки бир рақам бўлмасдан, балки унинг атом ядросининг мусбат зарядини ва электронлар сонини билдиради. Шунга кўра ҳозирги вақтда даврий қонун қуидагича таърифланади: «Элементларнинг хоссалари, бирикмаларнинг шакли ва хоссалари уларнинг атом ядролари зарядига даврий равишда боғлиқдир».

3.1. ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ ТУЗИЛИШИ

Элементларнинг хоссаларини даврий равищда ўзгаришига асосланниб Д. И. Менделеев элементлар системасини бир неча даврга бўлди. 1,2 ва 3- даврлар фақат бир қатордан тузилганлиги учун кичик, 4, 5, 6- даврларни катта, 7- даврни эса тугалланмаган давр деб атади. Биринчи даврда 2 та, иккичи ва учинчи даврларда 8 тадан элементлар жойлашган. Туртинчи ва бешинчи даврларга 18 тадан, олтинчи даврга 32 та элемент жойлашган, еттинчи давр эса ҳали тугалланмагандир. Ҳар қайсан давр (биринчи даврдан бошқа) типик металлардан (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) бошланиб, типик металласлар (F, Cl, Bg, I, At), асл газлар (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) билан тугалланади.

Литийдан фторга ва натрийдан хлорга қараб элементларнинг

металлик хоссалари камайиб, металлмаслик хоссалари эса ортиб боради. Асл газлар эса даврлардаги типик металлмаслар билан типик металларни ажратувчи чегарадир. Биринчи даврда фақат битта водородни гелий кейнги даврдаги типик элементлардан ажратиб туради. Демак, водород ҳам металл, ҳам металлмаслик хоссаларга эга.

Катта даврларда элементларнинг хоссалари кичик даврлардагига қараганда суст ўзгаради. Шу сабабли катта даврлар жуфт ва тоқ қаторларга бўлинган, чунки катта даврларда элементларни хоссалари қўшалоқ даврий ўзгаради. Катта даврларнинг жуфт қатор элементлари фақат металлар бўлиб уларда металлик хоссалари чандан ўнгга ўтган сайн сустлашади, лекин тоқ қаторларда эса, металлик хоссалар янада заифлашиб, металлмаслик хоссалар ортиб боради. Икки қаторли тўртинчи ва бешинчи даврлар иккинчи ва учинчи даврлардан фарқ қилиб, оралиқ ўнлик элементларни ўз ичига олади, яъни тўртинчи даврдаги иккинчи элемент Ca дан кейин 10 та элемент (Sc—Zn декадаси) жойлашган бўлиб, кейин даврнинг 6 та элементи (Ga—Kr) жойлашган. Бешинчи давр элементлари ҳам шу хилда жойлашган. Олтинчи даврдаги иккинчи элементдан (Ba) кейин оралиқ декада элементлари (La—Hg) жойлашиши керак эди. Лекин La элементи катагига 14 элемент Ge—Lu, сунгра қолган асосий олти элемент (Tl—Rn) жойлашган. Бу ҳонни тугалланмаган еттинчи давр элементларнда ҳам кўрамиз. Чунончи, еттинчи даврдаги Ra элементидан кейин оралиқ элементларни As бошлаб беради, у турган катакка яна 14 элемент жойлаштирилган. Бунга сабаб, бу элементларнинг хоссалари зиярдлари ортиб бориши билан жуда суст ўзгаришидир. Элементларнинг даврлар бўйича бундай тақсимланиши натижасида вертикал йўналишда бир-бирига ўхшаш элементлар оиласи вужудга келди. Бу элементлар оиласи группалар деб аталади. Хар қайси группа икки группага бўлинади. Типик элементлардан ташкил топган элементларни асосий группача деб аталади. Катта даврларда жойлашган оралиқ декада элементларинн эса қўшимча группача деб аталади.

Асосий группача элементлари химиявий хоссалари жиҳатидан қўшимча группача элементларидан фарқ қиласди. Бу фарқ группадан группага ўтган сари ўзгариб туради, яъни биринчи группада асосий группача билан қўшимча группача элементлари хоссаларининг фарқи анча сезиларлидир. Группа номери ортиб бориши билан бу фарқ камаяди. Лекин еттинчи группага бориб фарқ жуда катталашади. Масалан: биринчи группанинг қўшимча группача элементлари Cu, Ag, Au пассив элементлар бўлиб, актив бўлган литий группачаси элементларидан химиявий хоссалари жиҳатидан кескин фақ қиласди, учинчи группада эса, яъни асосий группача бўлган бор группачаси (B, Al, Ga, In, Tl) билан қўшимча группача бўлган скандий группачаси орасида фарқ кам, лекин еттинчи группада марганец группачаси билан галогенларнинг химиявий хоссалари орасида кескин фарқ бор. Лантаноид-

лар ва актиноидлар ўз хоссалари билан бир-бирларига яқин бўлганлиги учун улар иккиласми қўшимча группачага жойлаштирилган.

Ҳар қайси группа номери ўша группага кирувчи элементларнинг кислородга нисбатан энг юқори валентлигини кўрсатади. Лекин мис группачасида, VII ва VIII группа элементларида бу қоидадан четта чиқиш кузатилади. Масалан, мис бир ва икки валентлик, олтин 3 валентлик VIII группанинг қўшимча группача элементларидан фақат осмий ва иридий 8 валентлик намоён қилиди, VII группада фақат фтор бир валентлик намоён қилиди. Бошқа галогенларнинг кислородга нисбатан юқори валентлиги еттинга тенг бўлади. Водородга нисбатан валентликни асосий группача элементлари намоён қилиб, бу валентлик группа номерига тенг бўлади. Элементларнинг водородга нисбатан валентлиги I группадан IV группагача ортиб боради, IV группадан VII га қадар камайиб боради, уларнинг кислородга нисбатан валентлиги эса ортиб боради. Ҳар қайси группада металлмасларнинг кислородга нисбатан валентлиги билан водородга нисбатан валент йиғинидиси 8 га тенг бўлади. Ҳар қайси группада атом масса ортиб бориши билан элементларнинг металлик хоссалари кучайиб боради. Бу ўзгариш асосий группача элементларида яққол, қўшимча группача элементларида эса жуда суст кузатилади.

Демак, элементларнинг хоссалари — нисбий атом массаси, валентликлари, кислородли бирикмалари ва гидроксидларининг асос, амфотер ёки кислотали хоссага эга бўлиши ва ҳоказолар даврий системада давр ичида ҳам, группа ичида ҳам маълум қонуният асосида ўзгариади. Бундан ташқари даврий системада элементлар хоссаларининг ўхшашлигини уч йўналишда кузатиш мумкин:

1. Горизонтал йўналишда: элементлар хоссаларининг давр бўйича ўзгаришида ўхшашлик кузатилади. Масалан, алюминий метали чап тарафда жойлашган магний металига асосли хоссалари билан ўхшаш бўлса, ўнг тарафда турган кремнийга эса кислотали хосса намоён қилиши билан ўхшаб кетади.

2. Вертикаль йўналишда: даврий системанинг вертикал равишида жойлашган элементларнинг бўйича бир-бирнинг ўхшайди.

3. Диагонал йўналишда: даврий системада диагонал бўйича жойлашган элементлар ўзаро ўхшашлик намоён қилиди.

Масалан: алюминий даврий системада диагонал бўйича бериллий ва германийга, кремний эса бор ва мишиякка хоссалари билан ўхшашдир ва ҳоказо.

Шуларга асосланиб даврий системадаги элементларнинг физик ва химиявий хоссаларини билган ҳолда номаълум элемент хоссаларини олдиндан айтиб бериш мумкин. Бунга биринчи бўлиб Д. И. Менделеев асос соглан. Ҳозирги вақтда икки усул — Д. И. Менделеев ва солиштириб ҳисоблаш усуллари билан аниқланиши мумкин.

Менделеев усулида элементларнинг хоссалари унинг атрофида жойлашган элементларнинг физик ва химиявий хоссалари арифметик йиғин-

дисидан олинган ўртача миқдор билан аниқланади. Масалан, галлий, кремний, мишъяк ва қалай нисбий атом массаларининг йигиндиси 4 га бўлинса, германийнинг нисбий атом массаси келиб чиқади. Яъни: $\frac{69,7 + 28 + 75 + 118,6}{4} = 72,8$ (бу сон германийнинг нисбий атом массаси 75,6 га яқин келади).

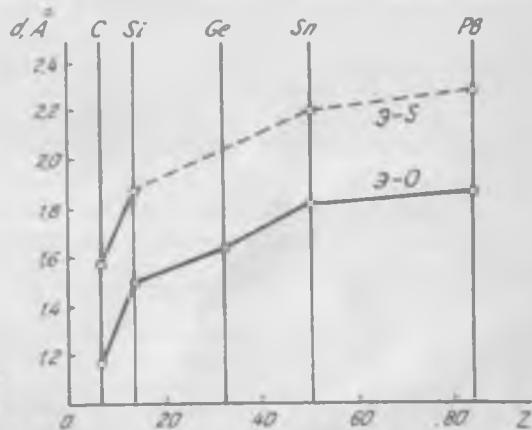
Еки селениннинг чап ва ўнг тарафида турган мишъяк ва бром AsH_3 ва HBr таркибли водородли бирималарни ҳосил қиласди, тепасида ва пастида жойлашган олtingугурт ва теллур элементларнинг H_2S , H_2Te водородли бирималарининг хоссаларини, яъни суюқланиш ва қайнаш температуралиари, сувда эрувчалиги, қаттиқ ва суюқ ҳолатдаги зичликлари миқдорининг ўртача арифметик йигиндисини тўртга бўлиб, селениннинг водородли биримаси H_2Se нинг юқорида келтирилган хоссаларини аниқлаш мумкин. Бу усул ҳозирги пайтда хоссалари номаълум бўлган моддаларни аниқлашда кенг қўлланилади.

Солишлириб ҳисоблаш усулини М. Х. Қарапетьянц таклиф қилган бўлиб, бир-бирига қўшни элементларнинг турли хил фириклиарининг физик ва химиявий константаларини таққослаш орқали константаси номаълум моддани аниқлаш мумкин.

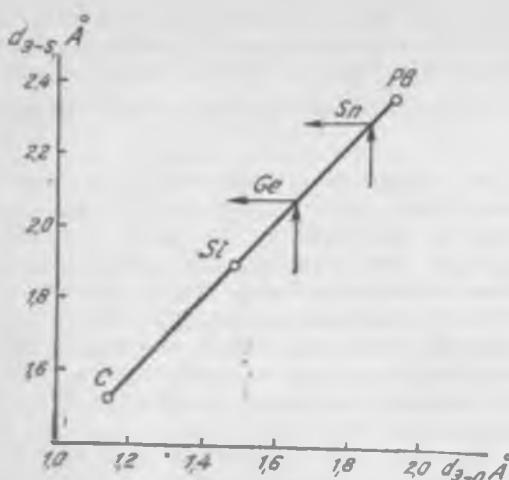
3.1-расмда, тўртинчи группа элементлари C, Si, Pb нинг олtingугурт билан ҳосил қилган CS_2 , SiS_2 ва PbS_2 биримларida, кислород билан ҳосил қилган CO_2 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 ва PbO , биримларida элемент билан олtingугурт ва элемент билан кислород атомлари орасидаги масофалар тартиб номерлари ўзгаришига боғлиқ ҳолда бир-биридан фарқ қилишини тасвирилаш мумкин.

Атомлароро, яъни Э—S ва Э—O масофалар қийматларининг боғлиқлигини маълум тартибда солишлириб, Ge—S ва Sn—S атомлари орасидаги масофани аниқлашимиз мумкин. (3.2-расм).

Ҳар қайси элемент ўзининг маълум бир хоссаси билан бир-биридан қисман бўлса-да фарқ қиласди. Бу фарқлар анорганик химияннинг тўлиқ курсини ўрганиш давомида кўрсатиб ўтилади.



3.1-расм Э—S ва Э—O пардаги масофаларнинг элемент тартиб номерига боғлиқлиги.



3.2-расм. Э—О ва Э—S лардаги атомлардан масофаларнинг ўзаро боғлиқлиги.

3.3. АТОМ ТУЗИЛИШИ ВА ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ ДАВРИЙ СИСТЕМАСИ

Элемент атомларининг электрон тузилиши билан уларнинг даврий системадаги ўрни орасидаги боғлиқликни кўриб чиқамиз.

Электронларнинг энергетик поғона ва орбиталлар бўйлаб жойланишини элементнинг электрон конфигурацияси деб аталади. Атомда электронларни поғоначаларга тақсимлашда қўйидаги учкоида назарда тутилади.

1 Ҳар қайси электрон минимал энергияга мувофиқ келадиган ҳолатни олишга интилади (энергия афзаллик қоидаси). Буни Клечковскийнинг таклиф қилган қўйидаги қоида асосида тушунтириш мумкин.

Бу қоида икки қисмдан иборат: а) атомларда электронларнинг орбиталлар бўйича тақсимланишида ҳар икки ҳолат учун $n+l$ йиғиндини кичик бўлса, шу ҳолатда энергия кичик қийматга эга бўлади, натижада шу орбитал электронлар билан тўлади n — бош квант сони, l — орбитал квант сонлари); б) агар бу иккала ҳолат учун $(n+l)$ йиғинди қиймат жиҳатидан teng бўлса, у ҳолда n — қиймати кичик бўлган орбитал электронлар билан тўлади.

Бу қоидаларни қўйидагича тушунтириш мумкин:

n	1	2	3	4
l	0	0,1	0,1,2	0,1,2,3
$n+l$	1	2,3	3,4,5	4,5,6,7
орбиталлар	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f ...

Жадвалдаги йиғинди қийматларында асосланиб атомда электронларни құйындағы тартибда тақсимлаш мүмкін:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p \dots$$

Демак, биринчи навбатда $1s$ орбитал, кейин $2s$ орбитал, кейин $2p$, $3s$ ва ҳоказо орбиталлар электронлар билан тұлиб боради.

2. Электронларнинг жойланиши Паули принципига зид келмаслығы лозим. Бу принцип қуидагиша таърифланади. «Бир атомда тұртала квант сонининг қиймати бир хил бұлған иккита электрон бұлиши мүмкін эмас». Агар бир атомда n , l ва m_l квант сонларининг қиймати бир-бириникіга тенг иккита электрон бұлса, улар тұртнанғы спин квант сон m_s спинлари қарама-қарши йұналишга ега бұлиши билан фарқ қиласы.

3. Айни поғоначада турған электронлар мүмкін қадар күпроқ орбиталларни банд қилишга интилади (Гунд қоидаси). Масалан, d поғоначадаги 5 та электронлар  куринишида эмас, балки Гунд қоидасынан мудомынан  куринишида ҳар бир поғоначага биттадан жойлашади.

Электронларнинг Паули принципи, Клечковский ва Гунд қоидалағы мудомынан атомлардаги орбиталлар бүйіча тұлиб боришига қараб, ҳамма элементлар тұртта s , p , d , f оиласа булинади.

s -оиласа I ва II группаның асосий группача элементлары, шуннан дегенде водород ва гелий киради. Яғни, ташқы электрон қаватында битта s^2 2 та s^2 электронлар бұлған элементлар s элементлар деб аталади.

p — оиласа III—VIII группаларның асосий группача элементлары киради. Демак, ташқы қаватында p -орбиталида 1 тадан 6 тағана p электронлари бұлған, яғни p^1 — p^6 бұлған элементлар p -элементлар деб аталади.

d — оиласа даврий системадаги лантаноид ва актиноидлардан ташқары барча құшымча группача элементлары, яғни ташқы қаватдан битта олдинги энергетик d орбиталида 1 тадан 10 тағана d -электронлар бұлған d^1 — d^{10} элементлар киради.

f — оиласы лантаноидлар ва актиноидлар ташкил қиласы, улар атомларининг ташқаридан 1 та олдинги f орбиталида 1 тадан 14 тағана f -электронлар, яғни f^1 — f^{14} электронлар булади. Шуларға асосланиб, Д. И. Менделеев даврий системасындағы элементлар атомларында орбиталларнинг электронлар билан тұлиб бориши тартибина куриб чиқамыз.

Ҳар қайси қаватда жойланиши мүмкін бұлған электронлар сони $N = 2n^2$ формула билан белгиланади. Бу ерда n — қават номери.

1-қаватдаги электронларнинг әнг күп сони $N = 2 \cdot 1^2 = 2$ та, 2-қаватда $N = 2 \cdot 2^2 = 2 \cdot 4 = 8$ та, 3-қаватда $N = 2 \cdot 3^2 = 2 \cdot 9 = 18$ ва, 4-қаватда $N = 2 \cdot 4^2 = 32$ таға тенг бўлади.

Элементлар атомларидаги қаватлар сони даврий системадаги даврлар номерига, электронлар сони эса тартиб номерига тенг бўлади.

Биринчи элемент водороднинг тартиб номери $z = 1$ га, электрон

конфигурацияси $1s'$ га, атом ядроси + 1 га тенг. Шунга мувофиқ вордорд атоми химиявий реакция натижасида ўзининг битта электронини бошқа атомларга бериб, мусбат ион ҳосил қиласди. Лекин биринчи қаватнинг электрон сиғими 2 га тенг бўлганн учун баъзи актив металлардан электрон олиб H^- ионини ҳам ҳосил қила олади. NaH , KH , CaH_2 , AlH_3 , таркнибли гидриллар бунга мисол бўла олади.

Иккинчи элемент гелий, унинг тартиб номери $z=2$ га, ядросининг заряди ҳам+2 га тенг. Унинг электрон конфигурацияси $1s^2$ бўлгани учун сиртқи электрон қавати тугалланган. Шунга мувофиқ гелий атомининг инерт эканлиги түғрисида фикр юритишмиз мумкин.

Учинчи элемент литий атомининг электрон конфигурацияси $1s^2 \cdot 2s^1 \cdot 2p^0$ кўринишда ёзилади. Литий атомида гелийнинг тугалланган қавати сақланган бўлиб, унда учта электроннинг иккитаси жойлашади, учинчи электрон эса иккинчи қаватнинг сорбиталига жойлашади. Иккинчи қаватда жойланishi мумкин бўлган электронларнинг энг кўп сони 8 га тенг. Шу сабабли, литий атоми барқарор ҳолатни олиши учун ташқаридан еттига электрон биритириб олиши ёки битта электрон беришн керак. Лекин еттига электрон қабул қилишдан кўра битта электрон беришда кам энергия сарфланади. Бу ҳолда унинг ички қавати сиртқи қават бўлиб қолади. Бу ҳолда литий атоми, литий Li^+ ионига айланади, яъни



Шунга ўхшаш



Тўртинчи элемент — углероднинг электрон конфигурацияси $1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^2$ дир. Лекин углерод атоми барқарорланиши учун иккинчи қаватдаги иккита s^2 ва иккита p^2 электронларини бериши ёки ўзининг электронлар сонини саккизга етказиши учун ташқаридан тўртта электрон қабул қилиши мумкин. Шунинг учун углерод атоми C^{+4} ва C^{-4} ионларини ҳосил қила олади, яъни



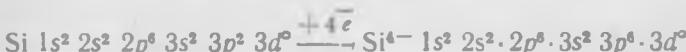
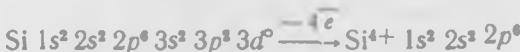
Улардан кейин келадиган азот, кислород, фтор элементларининг атомлари иккинчи қаватида электронлар сони биттадан ортиб боради. Ниҳоят, иккинчи даврнинг саккизинчи элементи ҳисобланган неон атомида p -электронлар сони 6 тага етади, натижада саккизта электронга эга бўлган иккинчи тугалланган қават ҳосил

бўлади. Неон атомининг электрон конфигурацияси $1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^6$ шаклида ифодаланади. Демак, бу элементлар химиявий реакция вақтида ўзига электронлар қабул қилиб ташки қаватидаги электронлар сонини саккизтага етказганда уларнинг электрон конфигурацияси неонникнга ўхшаш ҳолатни эгаллаб барқарорлашади.

Учинчи давр элементи ҳам реакция вақтида ўзининг ташки қаватидаги барча электронларни берса, унинг атоми ҳам неон конфигурациясини эгаллаб барқарорлашади.



Ўн тўртинчи элемент кремний атоми ўзининг ташки электрон қаватидаги тўртта $s^2 p^2$ электронларини бериб, электрон конфигурациясини неон атоми электрон конфигурациясига ёки тўртта электрон бириткириб аргон электрон конфигурациясига айлантириб барқарор ҳолатга эга булиши мумкин:



Фосфор, олтингугурт, хлор элементларида ҳам электронлар қўшила бориб, электрон конфигурациялари аргон конфигурациясига эришади. Лекин учинчи давр тугаса-да, учинчи қават электронлар билан батамом тўлмайди, 5 та $3d$ -орбиталлар бўш қолади. Учинчи даврда натрийдан аргонга ўтган сари элементларнинг атом радиуслари кичиклашиб боради. Шунинг учун элементларнинг электрон қабул қилиб олиш хусусияти ортиб, электронга мойиллиги камаяди. Калий элементи тўртинчи даврда жойлашган бўлгандиги учун электронлари тўртта қаватга жойлашган, яъни биринчи қаватда s^2 иккинчи қаватда $s^2 p^6$, учинчи қаватда $s^2 p^6 d^0$ ва тўртинчи қаватда s^1 электронлар мавжуд. Калийдан кейинги элемент кальцийнинг ташки электрон қаватида s^2 электрон бор. Бу элементларнинг электрон тузилиши учинчи давр элементлариникига ўхшашлиги бундан кўриниб турибди. Лекин кальцийдан кейинги элемент скандий атомида электронларнинг жойланниши кичик давр элементларидаги жойланнишидан фарқ қиласи.

Чунки Клечковский қоидасига мувофиқ $3d$ -орбиталлар, $4p$ -орбиталларга қараганда энергетик афзалликка эга. Шунинг учун $3d$ -орбиталлар электронлар билан тўлиб боради:



Лекин хром элементида электрон энергиясининг камайиши сабаби ташқи қаватда бир электрон қолиб, $3d$ -орбитал 5 та электронга эга бўлади, яъни



Марганец элементи $4s$ -орбиталида ташқи қават яна 2 та электронга эга бўлади. Марганецдан кейинги темир, кобальт, никель элементларидан эса $3d$ -орбитал электронлар билан тўлиб боради:



Мис элементида эса $4s$ -орбиталдаги битта электрон $3d$ -орбиталга ўтиб электронлар сони 10 тага етади, мис ташқи қаватда битта электронга, рух элементи эса иккита электронга эга бўлади:



Галлийдан криптон элементларига ўтган сари $4p$ -орбиталлар электронлар билан тўлиб боради:



Криптон элементи билан тўртинчи давр тугайди. Бешинчи, олтинчи ва еттинчи давр элементлари атомларининг электронлар билан тўлиши ҳам шу тартибда боради.

Лекин лантаноидларда $4f$, актиноидларда эса $5f$ -орбиталлар электронлар билан тулиб боради. Бундан элемент атомларида электронларнинг жойланиши билан уларнинг химиявий хоссалари орасида маълум боғланиш мавжудлиги куринади. Равшанки, элементлар хоссаларининг даврий равишда ўзгариши атомда электронларнинг кетма-кет жойланиши натижасидир.

4 БОБ: МОЛЕКУЛАЛАР ТУЗИЛИШИ ВА ХИМИЯВИЙ БОГЛANIШ

4.1. МОЛЕКУЛАЛАР, ИОНЛАР, ЭРКИН РАДИКАЛЛАР

Элемент атомлари химиявий процессларда уч хил заррача ҳосил қилиши мүмкін — молекулалар, ионлар ва эркин радикаллар.

Молекула модданинг мустақил мавжуд бұла оладиган ва унинг химиявий хоссаларига эга бўлган энг кичик заррачасидир. Молекулалар — бир атомли, икки атомли, уч атомли ва ҳоказо, кўп атомли бўлади. Оддий шароитда инерт газлар бир атомли молекулалар ҳисобланади. Икки ва ундан ортиқ атомлардан тузилган молекулалар кўп атомли дейилади. Ион — ортиқча электронга эга бўлган (анион) ёки электрон етишмаган (катион) атомлар ва химиявий боғланган атомлар группасини ташкил қилувчи зарядга эга бўлган заррачалардан иборат. Моддаларда мусбат зарядланган ионлар ҳар доим манфий зарядланган ионлар билан биргаликда бўлади. Чунки ионлар орасидаги электростатик таъсир кучи жуда кучли. Шу сабабли ҳеч қажон мусбат ёки манфий заряди ортиқча бўлган модда ҳосил бўлмайди.

Эркин радикаллар деб валентликлари тўйинмаган заррачаларга айтилади. Бундай заррачаларга — CH_3 — NH_2 ни мисол қилиб кўрсатиш мүмкін. Оддий шароитда эркин радикаллар узоқ вақт мавжуд бұла олмайди, лекин бундай заррачалар химиявий процессларда асосий роль йўнайди. Шунинг учун кўпгина ҳолларда реакция эркин радикаллар иштирокисиз кетмайди. Жуда юқори температурада (масалан, Қуёш атмосферасида) булиши мүмкін бўлган икки атомли заррачалар, яъни эркин радикаллардан — CN , — OH , — CH ни кўрсатиб ўтиш мүмкін. Кўпгина эркин радикаллар алангана мавжуд бўлади.

Шу билан бир қаторда мураккаб тузилишга эга бўлган, оддий шароитда мавжуд бўла оладиган стабил эркин радикаллар ҳам маълум. Чунончи трифенилметил шундай радикаллардан ҳисобланади. Трифенилметил эркин радикалининг бу қадар стабил булишини унинг таркибига кирувчи фенил — C_6H_5 группасининг катта улчамга эга эканлиги билан изоҳлаш мүмкін.

4.2. ХИМИЯВИЙ БОГЛANIШ ВА ВАЛЕНТЛИК ТУШУНЧАСИНИНГ РИВОЖЛANIШ ТАРИХИ

Биринчи химиявий боғланиш назарияси XIX аср бошларида яратила бошланди. Бу назарияни Бергман (Швеция) ва Бертолле (Франция) ривожлантирилди. Бу назария заррачаларнинг бир-бiri га таъсири бутун олам тортилиш қонуни асосида вужудга келиши керак деб тушунтирди. Бироқ, бир-бiri билан таъсирилашиб натижасида ҳосил бўлган молекулаларда атомлар массаларига пропорционал эмас. Масалан, симоб атоми водород атомидан 200 марта оғир, лекин сувдаги боғланиши симоб оксидндаги боғланишга қараганда анчагина мустаҳкамдир. Бундан ташқари тортилиш кучи ҳар қандай масофада ҳам таъсир этаверади, химиявий боғланиш ҳосил булиши эса 0,05 — 0,3 нм оралигида кузатила-

ди. Тортилиш кучи унча катта қийматга эга булмасдан масофанинг квадратига тескари пропорционалdir, химиявий боғланиш кучи эса жуда катта қийматга эга (гравитацион кучдан тахминан 10³³ марта катта). Кўпгина ҳолларда атомлар орасидаги масофа камайиши билан фақаттинг боғланниш кучи 2 бараваргача камаяди. Тортилиш кучи натижасида ҳосил бўлган моддалар тўйинмаган бўлгани учун гигант атомлар тўплами ҳосил қиласи (планеталарга ўхшаш). Химиявий кучлар эса тўйинувчанлиги билан характерланади, масалан, водороднинг бир атомига иккинчи атоми бирикандан кейин учинчи атоми келиб бирика олмайди. Бундан ташқари химиявий кучлар гравитацион кучлардан фарқ қилинб. улар фазода маълум йўналишга эга бўлади. Тортилиш кучи Ньютон қонунига мувофиқ жисмга тўлиқ таъсир қилгани ҳолда химиявий кучлар маълум ҳолатлардагина таъсир қиласи. Масалан, хлор атоми натрий атоми билан кучли боғ ҳосил қилгани ҳолда, хлор атоми хлор атоми билан кучсизроқ, гелий атоми билан эса ҳеч қандай боғ ҳосил қиласи. Агар химиявий боғланиш мустаҳкамлигига ташқи шарот (масалан, температура таъсир этишини ҳисобга олсак, у ҳолда бу ҳодисани Бергман — Бертолленинг гравитацион назарияси асосида тушунтириб бўлмаслигига ишонч ҳосил қилиш мумкин. Бу назарияларин 1810 йили швед олими Берцелиуснинг электрохимиявий назарияси ривожлантириди. Бу назарияга асосан ҳар қандай элемент атоми мусбат ёки манфий зарядланган. Чунончи мусбат зарядланган магнийнинг манфий зарядланган кислород O²⁻ билан ҳосил қилган бирикмасини Берцелиус назарияси орқали, икки хил зарядга эга бўлган заррачаларнинг бир-бирига тортилиш натижаси деб тушунтириш мумкин. Бу назарияга кура зарядларнинг қисман нейтралланиши содир бўлганда, реакция маҳсулоти ҳосил бўлиши учун зарядлар батамом сарф қилинмайди, деб қаралди ва мураккаб моддаларнинг ҳосил бўлиши ҳам шу асосда тушунтирилди (масалан: «мусбат» зарядланган MgOning «манфий» зарядланган CO₂ билан бириниб MgCO₃ ҳосил бўлиши). Берцелиус назарияси Дэвининг турли зарядга эга бўлган заррачаларнинг бир-бирига тортилиши натижасида ҳосил бўладиган химиявий боғланиш назариясини ривожлантириди. Электрохимиявий назарияни электролиз процесси асосида бир қадар тасдиқланди, яъни электролиз химиявий бирикма ҳосил бўлишида сарфланган зарядларни атомларга қайтаришдан иборат деб қаралди. Қейинчалик Гегель Берцелиус назариясининг камчиликларини чунончи, бу назарияда химиявий процесс натижасида учраб турдиган моддаларнинг кислотали, ишқорий хоссаларига, ёпишқоқлик шунингдек шакл ва ранг ўзгариши хоссаларига эътибор берилмаганлигини кўрсатди. Буларнинг ҳаммаси электрланишдек мавҳум процессда йўқолиб кетади. Шунга кўра физиклар мусбат ва манфий зарядлар учун бундай хоссалардан воз кечиб кетишлари кепрак эди. Ҳақиқатдан ҳам электрохимиявий назария бир хил қутбланган атомлардан тузилган мустаҳкам молекулалар, масалан, H₂, Cl₂, O₂ ҳосил бўлишини тушунтира олмади. Бундан ташқари Берцелиус назариясидан ҳар хил зарядланган элементлар бирик-

мадаги ҳар қандай элементнинг ўринини бемалол алмаштира олиши мумкин, деган хуоса келиб чиқар эди. Бу ҳол моддаларни турли шаронтларда ҳосил бўлишига зид бўлган бўлар эди.

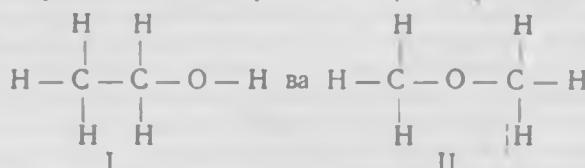
Утган асрнинг 40-йилларида француз химикларн Дюма ва Жерар типлар назариясини яратдилар. Бу назарияга мувофиқ химиявий моддаларнинг хоссалари молекула таркибига кирувчи элементларнинг бир-бирига ўхшашликлари, типикларни асосида шаклланиб, атом табиатига боғлиқ эмас деб қаралди. Бу химиянинг назариясини яратишда модда таркибини ҳисобга олишдан иборат эди. Купгина органик биримлар анорганик моддаларнинг ҳосиласи деб қаралди. Масалан, этил спирти C_2H_5OH ва диэтилэфир $C_2H_5-O-C_2H_5$ суб H_2O типига киритилиб, икки C_2H_5 группасини водород атомлари билан алмашиниши маҳсулоти деб, шунга ўхшаш CH_3NH_2 ва $(CH_3)_2NH$ биримларни NH_3 типига киритиб, битта ёки иккита водород атомлари ўринини CH_3 группа билан алмашиниши маҳсулоти деб тушунтирилди. Бу тушунтиришлар кўпгина ҳолларда юзаки бўлиб қолди, айниқса янги моддалар синтез қилиш, модданинг хақиқий номини аташ, формуласи ва хоссаларини белгилашда жуда катта янгилишиларга олиб келди. Бундан ташқарн, турли хил усуллар билан олинган биргина модда турли хил номга, формулага ва хоссаларга эга бўлиб қолар эди. Кейинчалик молекулаларнинг тузилишини чуқурроқ тушунтириб бўлмайди, деган хуосага келдилар. Улар химиявий процесслар натижасида ҳосил бўлган модданинг фақатгина реакциядан олдинги ва ҳосил бўлиши мумкин бўлган ҳолатларини ўрганиш билан кифояланиб, хақиқий модданинг ўзига эътибор бериш шарт эмас, деган фикрга келдилар. Кейинчалик молекулалар маълум тузилишига эга эканлиги тўғрисидаги фикрлар пайдо бўла бошлиди. 1852 йили англиялик олим Франкланд кўпгина металлорганик биримларнинг ҳосил бўлишини ўрганиб валентлик тушунчасини киритди. Бунда водород атомнинг валентлигини бирга тенг деб қабул қилиб, қолган элементларнинг валентлигини эса, нечта атом водород бириттириб олниши мумкинлигига қараб аниқлаш тақлиф қилинган. Валентлик сони кузатилаётган элементнинг қандай ҳолатда эканлигига, реакцияга киришаётган элемент табиати ва бир-бирига таъсир этиш шаронтига боғлиқ. Шунинг учун ҳамма элементларни иккита асосий оиласа бўлиш мумкин, Биринчи оиласа валентликлари ўзгармайдиган, иккинчи оиласа валентликлари ўзгарадиган элементлар киритилди.

4.3 А. М. БУТЛЕРОВНИНГ ХИМИЯВИИ ТУЗИЛИШ НАЗАРИЯСИ

1861 йил А. М. Бутлеров ўзининг қўйидаги химиявий боғланиш назариясини яратди: а) атомлар молекулада бир-бiri билан маълум тартибда бирикади; б) атомларнинг бирикиши уларнинг валентликларига мос ҳолда содир бўлади; в) химиявий моддаларнинг хоссалари атомларининг сони ва табиатигагина боғлиқ бўлмасдан уларнинг жойланишига, яъни молекуланинг химиявий тузилишига боғлиқдир:

Бу назария айниқса органик моддаларнинг тузилишини ҳар томонлама тушунтириб, юқорида кўриб ўтилган назарияларга зарба берди. Химиявий ўзгаришларни Бутлеров назарияси асосида ўрганиш орқали, молекула тузилишини аниқлаш мумкин. Бу назария моддалар тузилишини аниқлайдиган усулларни юзага чиқарди.

Масалан, этил спиртнинг молекуласи C_2H_5O формулага эга. Бу модда таркибиңга кирувчи элементларнинг валентликларини ҳисобга олган ҳолда икки хил тузилиши ҳосил қилишмиз мумкин:



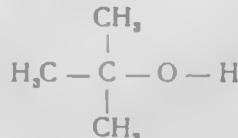
Этил спиртининг химиявий реакцияларини ўрганиш натижасида биринчи тузилиши тўғрилиги исботланди. Чунончи, этил спиртга натрий металини таъсир эттирганда натрий метали фақат битта водород атоми билан алмашинади:



Чунки битта водород атоми бошқа водород атомларидан фарқ қилиб, углерод билан эмас, кислород билан боғланган. Худди шу кислород билан боғланган ягона водород металл билан ўрин алмашади. Химиявий тузилиш назарияси яратилгандан кейинги юз йилдан ортиқ вақт ичиде олимлар томонидан кўп минглаб органик ва элемент-органик моддаларнинг химиявий формулалари топилди. Баъзи моддаларнинг формулаларини аниқлаш жуда кўп йиллар талаб қилди. Масалан, хинин молекуляр тузилишини аниқлаш учун олимлар 60 йил давомида изланишлар олиб бордилар.

Бу усуллар билан молекуладаги атомнинг жойлашишини аниқлашга доир тадқиқотлар Бутлеров назариясини тасдиқлади. Бинобарин, А. М. Бутлеров назарияси молекула тузилишини замонавий талқин қилишда асосий назария булиб қолди. Химиявий тузилиш назарияси фанга молекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири ҳақидаги тушунчани киритди. Шунга асосан, молекулада фақатгина бир-бирни билан боғланган атомларгина роль ўйнамасдан, балки ҳамма атомлар бир-бирига ўзаро таъсир қиласди. Ўзаро боғланган атомларнинг бир-бирига таъсир эфекти нисбатан кичик миқдорга эга бўлади. Бу эфектни — индуksион эфект деб аталади.

Буни қўйидаги мисолда қузатиш мумкин: агар учламчи бутил спиртда бир метил группадаги ҳамма водород атомларини фтор атоми билан алмаштирасак, спирт кислота хоссасини намоён қиласди:



Бунга сабаб, фторнинг электронга мойиллик хоссаси кучли бўлгани учун у электронларни ўзига тортади. Бу эса молекуладаги электронларни занжир бўйлаб силжитади:



Бу силжиш, индукцион эфект ҳосил қилувчи атомларнинг чиқиб кетниши билан йўқола боради. Шундай қилиб, А. М. Бутлеров назарияси 1823 йилда Либих ва Вёлерлар томонидан кашф этилган ва химиявий тузилишни характерлашда изомерия ҳодисасини хам тушунириша катта аҳамиятга эга бўлди.

Таркиби ва молекуляр массалари бир хил, тузилиши ёки атомларнинг фазода ҳар хил жойланиши натижасида хоссалари билан фарқланувчи моддалар мавжуд бўлиши ҳодисаси *изомерия* дейнлади. Бундай хусусиятга эга бўлган моддалар ўз навбатида *изомерлар* номи билан маълум.

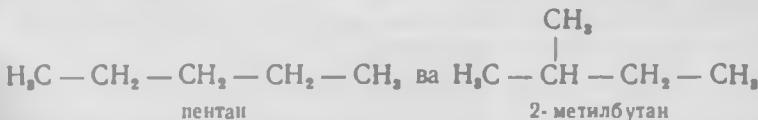
Ҳозирги вақтда икки хил изомерия маълум.

I. Тузилиш изомерияси.

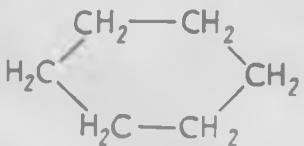
II. Фазовий изомерия.

Тузилиш изомерияси — молекуладаги атомларнинг бир-бiri билан кетма-кет боғланишларини характерлайди. Тузилиш изомериясининг бир неча хиллари маълум.

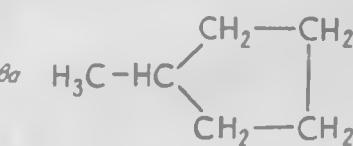
Агар молекулалар структурани ташкил қилувчи атомларнинг жойланиши билан фарқ қилса, бундай изомерияга склет изомерия деб аталади. Масалан:



Бундай тузилишдаги изомерлар сони молекуладаги углерод атомлар ортиши билан тезда ортиб боради, яъни C_6H_{14} да 5 та бўлса, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ да эса 366319 тага етади. Ҳозирги вақтда $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$ таркибли бирикмалар мавжудлиги маълум. Бундай изомерларни қўйидаги мисолларда ҳам кўрсатишмиз мумкин:



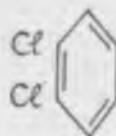
циклогексан



метилцикlopентан

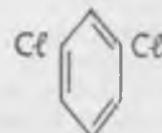
Бир хил тузилишга эга бўлган, лекин функциянал группаларнинг жойлапиши билан бир-бiriдан фарқ қиладиган молекулалардаги изомерия

Холат изомерияси деб аталади. Функционал группага — OH, — NO₂, — NH₂, — COOH, — SO₃H ва бошқалар мисол була олади.



ортодихлорбензол

\leftrightarrow



метадихлорбензол

4. ХИМИЯВИЙ БОГЛАНИШ

Молекулада атомларни тутиб турадиган күчларнинг ийғиндиңсига химиявий боғланиши деб аталади. Ҳозирги даврда химиявий боғланишининг беш тури маълум: 1) ион боғланиш, 2) ковалент боғланиш, 3) металл боғланиш, 4) водород боғланиш, 5) Ван-дер-Вальс күчлари асосидаги боғланиш.

Химиявий боғланишларнинг дастлабки уч тури (1, 2, 3) энг кучли боғланишлар ҳисобланади. Сунгги икки тури эса (4, 5) кучсиз боғланишdir.

Химиявий боғланиш (1—2) ёки валент боғланиш назариясида қўйидаги ҳолатларни ойдинлаштириш талаб этилади.

1. Нима сабабдан баъзи атомлар бир-бирларнга турли шароитларда таъсирашганда, чунончи.



каби бирималар ҳосил қилади-ю, баъзи атомлар, масалац, Не билан He, Be билан Be, He₂ ва Be₂, каби бирималар ҳосил қилмайди.

2. Боғланиш энергиясининг можияти нимадан иборат?

3. Нима учун атомлар маълум нисбатларда бирикади?

4. Боғланиш табиати — боғланиш узуилилги ва улар орасидаги бурчаклар қандай бўлади?

Химиявий боғланиш вужудга келишининг сабаби шундаки, атом ёки ионлар бир-бiri билан таъсирашганда уларнинг энергия запаслари уларнинг ҳар бири айрим-айрим ҳолда бўлганларидагига қараганда камроқ қийматга эга бўлади, бунинг натижасида система барқарор ҳолатга ўтади.

Бироқ система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганда унинг энергия запаси камайса, бу ҳодиса системанинг энергетик афзалик хосаси деб аталади. Бинобарин, системада энергетик афзалик содир булиши атомлардан молекулалар ҳосил бўлишига олиб келади. Химиявий боғланиш — боғланиш энергияси ва

богланиш узунлиги деб аталаған икки катталик билан характерланади. Бу катталиклар молекулаларнинг химиявий хоссалари, шакли (структуратузилиш) ва атомларнинг ионланиши қандай бўлишини белгилайди.

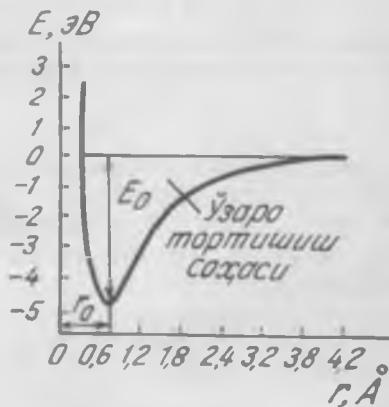
Масалан: иккита водород атомининг ўзаро таъсирланиши натижасида H_2 молекула ҳосил бўлади. Агар атомлар бир-бирларига яқин масофада таъсир этса, улар орасида электростатик кучлар пайдо бўлади, яъни иккита атомнинг ўзаро таъсири натижасида улар орасида икки хил куч пайдо бўлади:

а) биринчи атом ядрои (H_A) билан иккинчи атом электронлари $1S^B$ орасидаги тортишиш кучи ва иккинчи атом ядрои (H_B) билан биринчи атом электронлари $1S_A$ орасидаги тортишиш кучи (система энергиясининг камайиши) содир бўлади;

б) ядролар — H_A билан H_B ва электронлар — $1S_A$ билан $1S_B$ орасидаги итарилиш кучлари (система энергиясининг ошиши) содир бўлади.

Электронларнинг умумий энергияси билан ядроларнинг итарилиш энергияси орасидаги муносабатни график усулда тасвирлаш мумкин. (4.1-расм). Агар ядролараро масофа (r) жуда кичик бўлса, улар орасидаги энергия асосан итарилиш энергиясини ифодалайди ва унинг миқдори чексизликка интилади. Ядролараро масофанинг катталашиши тортишиш кучи ҳосил бўлишига сабаб бўлади, бунинг натижасида энергия минимум қўйматга эга бўлади, бу барқарор водород H_2 молекуласидағи ядролараро масофа (r_0) ни ифодалайди ва системадаги энергетик ағзаларни кўрсатади. Ядролараро масофани аниқ r_0 га тенг деб айтиш у қадар тўғри эмас, чунки бундай ҳолат иоаниқлик принципига зид келади. Демак, r_0 — ядроларнинг молекулада бўла олиш экстремолини ифодалайдиган ўртача миқдордир. D_e — электрон энергияларнинг диссоциланиши D_0 — энергиянинг муайян ҳолатдаги диссоциланиш энергияси. Бу энергия тажриба йўли билан аниқланади. Тажриба натижалари икки типдаги химиявий боғланишиши — ион ва ковалент боғланишилар борлигини тасдиқлайди. Ион боғланиши молекулалар кутбли эритмаларда эритилганда ионларга диссоциланиди. Ковалент боғланишиб молекулаларда бундай ионларга диссоциланиш кузатилмайди.

Химиявий боғланиш хусусияти ўзаро бирикувчи атомларнинг нисбий электроманфийларни айрмаснга боғлиқ бўлади. Агар икки элементнинг нисбий электроманфийларни орасидаги айрманинг миқдори 1,5 дан то 3,3 эВ га тенг бўлса, бу атомлар орасида ион боғланиш ҳосил бўлади. Агар бу айрма 1,5 эВ дан



4.1-расм. Икки атомли молекуланинг потенциал энергиясининг ўзгариши
 E — ядро энергияси, r — молекулани ҳосил қилувчи ядролараро масофа.

кичик бўлса, у ҳолда атомлар орасида ковалент боғланиш вужудга келади.

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

Льюис назариясига кўра ион боғланиш атомларнинг бир-бира-га таъсирилашини натижасида юзага келадиган электростатик, яъни кулон кучлари таъсирида ҳосил бўлади. Иккита атом орасида бир ёки бир неча умумий электрон жуфтлар ҳосил булишидан эса ковалент боғланиш вужудга келади.

4.5. ХИМИЯВИЙ БОҒЛНИШНИНГ АСОСИИ ХОССАЛАРИ

Молекулани тасвирилайдиган асосий кўрсаткичлар — атомлар орасидаги боғланиш узунлиги (ядролараро масофа), улар орасидаги бурчак, молекула ҳосил булишидаги ядролараро чизиқ ва боғланиш энергиялари молекуланинг мустаҳкамлигини белгилайди. Боғланиш энергияси химиявий боғланишни узиш учун сарф қилинган энергияни билдиради. Молекулани тўлиқ тавсифлаш учун улардаги электронларнинг зичлигини ва энергетик поғоначалар бўйича тақсимланишини билиш керак.

Боғланиш узунлиги. Боғланиш узунлиги d ни характерлайдиган атом ва ион радиуслари ёки молекула ўлчамини Авогадро сони орқали баҳолаш мумкин. Масалан, бир молекула сувга тўғри келадиган ҳажмни қўйидагича аниқлаш мумкин:

$$V_{H_2O} = \frac{18}{(6,023 \cdot 10^{23})} = 29,9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$$

бу ердан

$$d_{H_2O} \approx \sqrt{29,9 \cdot 10^{-24}} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,3 \text{ нм}$$

Ҳақиқий боғланиш узунлиги 0,1 нм атрофида бўлади. Боғланиш узунлигини тахминан қўйидаги формула билан аниқлаш мумкин.

$$d_{A-B} = \frac{(d_{A-A} + d_{B-B})}{2}$$

Бу ерда ҳар қайси атомнинг атомлараро масофа ҳосил булишидаги ҳиссаси ҳисобга олинади. Шу усул асосида баъзи молекулаларнинг боғланиш узунлиги d аниқланган. Масалан $d_{H_2} = 0,074$, нм, $d_V = 0,109$ нм, $d_O = 0,121$ нм. Д. И. Менделеев даврий системасида элементларнинг атом (ион) радиусларининг маълум қонуният орқали ўзгариши ядролараро масоғаларнинг ўзгариши билан боғлиқдир.

Масалан: НХ типидаги молекулалар учун ядролараро масоғалар қўйидагича ўзгариади:

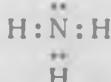


Боғланишда иштирок этәтган ҳар қайси атомнинг атрофини ўраб олган электрон жуфтлар (Льюис формуласида булар иккى нуқта билан белгиланади) электрон булутлар деб қаралади. Бу электрон булутларнинг итарилиши натижасида электронлар мумкин қадар бир-бирларига нисбатан узоқроқ жойлашишга интилади, у ҳолда электрон булутлари бир-бирларига бир хил таъсир этади деб ҳисоблаб, уларни қўйидагича тақсимлаш мумкин.

Электрон булутларининг сенси ва жойлашиши

2	чизикли
3	убурчак
4	тетраэдрик
5	тригонал би пирамида
6	октаэдрик
7	етти киррални—яъни қўшимча тесонли октаэдрик тузилишига эга.

«Тетраэдрик» ва ҳоказо сўзлари, марказга жойлашган атомга нисбатан қирралар бўйлаб йўналган электрон булутларининг қопланишини англатади. Агар молекулада боғланишда иштирок этмайдиган жуфтлашмаган электронлар мавжуд Сўлса, атомлар жойланиши бешикча конфигурацияга эга бўлади. Масалан, аммиак молекуласида тетраэдрик жойлашган тўртта электрон жуфт мавжуд Сўлишига қарамай, молекула пирамида тузилишига эга бўлади. Чунки молекулада тетраэдрик электрон жуфтларнинг ҳаммаси атомлар билан банд бўлмасдан, битта электрон жуфт буш қолган (4.2- расм).

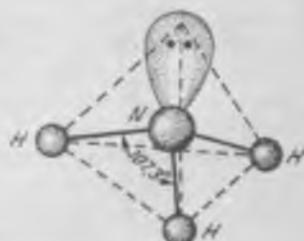


Бу кўрсатилган оддий моделни қўйндаги қўшимча маълумотлар билан тўлиқ тасвирлаш мумкин.

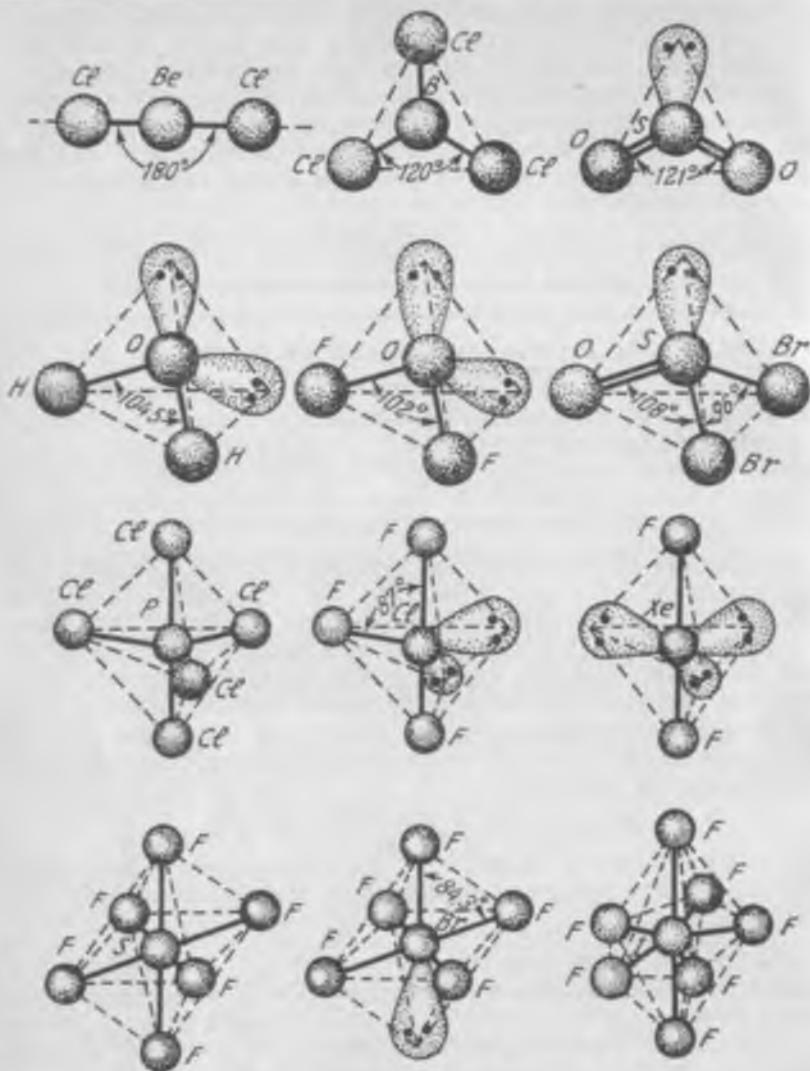
1. Иккиласчи боғланишдаги электрон булут бирламчи боғланишга қараганда катта ҳажмни эгаллайди.

2. Атом билан боғланган электрон жуфтнинг булутлари боғланмаган электрон булутларга қараганда кам ҳажмни эгаллайди, чунки биринчи ҳолатда атомларнинг ўзаро таъсири вужудга келади.

3. Агар марказий атом билан бириккан атом қанчалик электр манфий бўл-

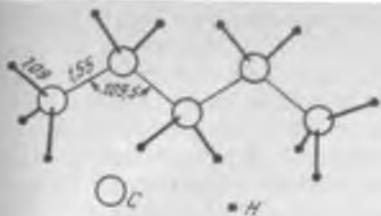


4.2-расм. Аммиак молекуласининг конфигурациясини тушиунириш схемаси.

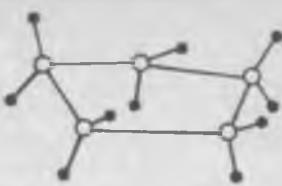


4.3-расм. Электрон жуғларининг итарилиш модели асосида турли молекулаларни тушунтириш схемаси.

са, марказий атом электрон жуфт учин шунчалик кам ҳажм талаб қилади. Бундай маълумотлар оддий моделлардан четга чиқиш ҳолларини яхши изоҳлайди. Юқорида келтирилган усул турли молекулалар тузилишини тавсифлашда катта аҳамиятга эга. Бу усул билан аниқланган ҳар хил молекулаларнинг тузилиши қўйидаги шаклларда кўрсатилган (4.3-расм). Шаклларда



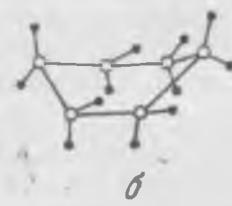
4.4-расм. Нормал пентан молекуласининг тузилиши.



4.5-расм. Циклопентан молекуласининг тузилиши.



4.6-расм. Циклогексан молекуласининг тузилиш вариантилари.



келтирилган конфигурацияларнинг оддий моделларини таққослаб, уларга аниқлик киритиш тавсия қилинади.

Алифатик органик бирикмаларда С—С боғланиш узунлиги 0,154 нм га, С—С боғланиш орасидаги валент бурчаги эса $109^{\circ}28'$: метан қаторидаги углеводородлар синиқ чизиқли занжир ҳосил қнлади. Қуйида мисол тариқасида нормал пентан молекуласининг тузилиши тасвирланган (4.4-расм). Тўйинган циклик углеводородларда С—С ва С—Н боғланиш узунлиги юқорида кўрсатилган қийматга эга, бироқ уларда валент бурчаклар ўзгарган. Бу ўзгариш циклда кучланиш ҳосил булишига олиб келади. Шунинг учун циклопентан молекуласи тетраэдрик бурчакка эга бўлиб, ундан тўртта атом битта текисликка жойлашади ва бешинчи атом эса тахминан 0,05 нм юқорида жойлашган (4.5-расм). Циклогексан молекуласи ҳам бир текис жойлашмаган тетраэдрик валент бурчакли тузилишга эга. Бу ерда у икки кўринишда бўлиши мумкин (4.6-расм). Биринчи тузилиш эҳтимолга яқин ҳисобланади. Юқорида келтирилган углерод бирикмалари мисолида биргина углерод элементи учун валент бурчаклар ҳар хил бирикмаларда турли қийматга эга эканлигига ишонч ҳосил қилиш мумкин. Валент бурчакни аниқлаш учун электроннографик, рентгенографик, спектраль методлардан ташқарн диполь моментини ўлчаш методидан ҳам фойдаланилмоқда.

Боғланиш мустаҳкамлиги. Химиявий боғланиш мустаҳкамлиги боғни узиб юбориш учун зарур бўлган энергия миқдори билан, ёки бир нечта атомлар бирикниб молекула ҳосил қилишида сарфланган ҳамма энергиялар йигиндиси билан белгиланади. Химиявий боғни узиб юбориш энергияси (диссоциланиш энергияси) ҳар доим

мусбат қийматга, бөгланиш ҳосил булиш энергияси эса миқдор жиҳатидан бөгни узиш энергиясига тенг бўлиб, манфий қийматга эга бўлади. Икки атомли молекулаларда бөгланиш энергияси миқдор жиҳатидан диссоциланиш энергиясига тенг бўлади. Кўп атомли, бир хил бөгланиш типига эга бўлган молекулаларда (масалан, АВ типидаги молекулалар учун) ўртача бөгланиш энергияси, н та атом бирниб ҳосил қилган умумий энергиянинг $1/n$ қисмига тенг бўлади. Масалан;



Бу процессда ютилган энергия миқдори 1645,8 кЖ/моль га тенг. Лекин метан молекуласида ҳамма тўртта С—Н бөгланиш бир- бирига тенг. Шунинг учун ўртача бөгланиш энергияси қўйидагича бўлади:

$$E_{\text{C}-\text{H}} = 1645,8 : 4 = 411,4 \text{ кЖ/моль}$$

Бу ҳисоблаш E нинг маълум масштабдаги қийматини аниқлаб берди. Водород учун 434,7 кЖ/моль, кислород учун 493,2 кЖ/моль. Ҳар қайси E нинг қийматини бир молекула учун тадбиқ қиласак, тахминан $4,18 \cdot 10^{-10}$ кЖ миқдорга эга бўламиз.

Агар В атомлар AB_n молекуладан бирин- кетин узилиб чиқади деб фараз қиласак, у ҳолда молекулаларнинг диссоциланиши системадаги ядро ва электрон конфигурацияларининг ўзгаришига сабаб бўлади. Натижада молекула таркибига кирувчи атомларнинг таъсирланиш энергиялари ўзгаради. Масалан: метанда С—Н орасидаги бурчаклар $109^{\circ} 28'$ га бараварлиги ҳолда CH_4 , орасидаги бурчак 120° га атрофида бўлади, у ҳолда метандаги тетраэдрик группа бир текис метил радикалнга айланиб кетади. Шунинг учун В атомларнинг AB_n молекуладан бирин- кетин ажралиб чиқиш энергияси бир хил бўлмайди. Бундай ҳолларда турли шаронтлар бўлиши мумкин. Бунга H_2O молекуласини мисол қилиб олиш мумкин. Битта водород атомини узиб олиш учун 493,2 кЖ/моль, иккичи водородни ажратиб олиш учун 426,36 кЖ/моль энергия (OH — радикалининг мустаҳкамлиги) сарф қилинади. Баъзи молекулаларда бир атомнинг узила бориши билан энергия ортиб боради. Масалан, AlCl_3 , молекуласидан хлор атомларининг узулиши учун 380,38; 407,1; 497,42 кЖ/моль энергия сарфланади. Бундан мураккаб ҳоллар ҳам бўлиши мумкин.

Лекин метандан водород атомларининг узилиб бориши учун 426,36; 367,84; 517,52; 334,4 кЖ/моль энергия сарф қилингани билан, ҳар қандай мoddанинг ўртача бөгланиш энергияси, алоҳида олинган атомларнинг бөгланиш энергияларининг ўртача арифметик қийматларига тахминан тенг бўлади. Яъни метан CH_4 учун бу миқдор қўйидагига тенг бўлади.

$$E_{\text{C}-\text{H}} = \frac{426,36 + 367,84 + 617,52 + 334,4}{4} = 411,4 \text{ кЖ/моль.}$$

Кўпгина атомларнинг узилиш энергиялари номаълум бўлгани учун, бундай ҳисобларни фақат айрим ҳоллардагина бажариш мумкин. Агар молекула икки хил ва ундан ортиқ ҳар хил атомлардан таркиб топган бўлса, у ҳолда бөгланиш энергиясининг ўр-

тача арифметик қиймати диссоциланиш энергиясига түгри келмайды. Бундан ташқари молекула турли хил болганишлардан иборат бўлса, ҳар қайси алоҳида олинган болганиш учун Е нинг қиймати ҳам турлнча бўлади. Бу миқдор атомлардан молекулалар ҳосил бўлиш энергиясини ҳисоблашга имкон беради. Масалан, углерод ва водород атомлари бириншидан олинган пентан молекуласининг ҳосил бўлиш энергиясини қуйидаги тенглама билан аниқлаш мумкин: (бу ҳисоблаш тахминий бўлиб, тажриба натижалари асосида аниқлик киритилади).

$$E_{C_5H_{12}} = 4E_{C-C} + 12E_{C-H}$$

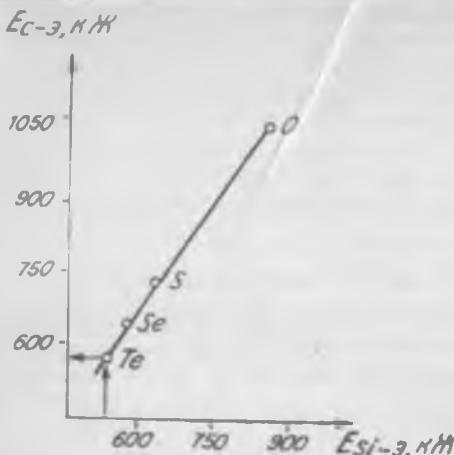
4.1- жадвалда бъзи атомларнинг болганиш энергиялари келтирилган. Жадвалда келтирилган натижаларга ассланиб, бу миқдорлар элементлар даврий системасида маълум қонуният билан ўзгарнб боришига ишонч ҳосил қиласми. Масалан: углерод билан галогенлар орасидаги болганиш энергиясининг $C-G(G=F, Cl, Br, I)$ қатор бўйича юқоридан пастга қараб камайишини, углерод ва галоген орасидаги ядроларро масофанинг ортиши билан болгаб тушунтириш мумкин, яъни $C-F$ атомлари орасидаги болганиш мустаҳкам эканлигини, углеводородларнинг фторли ҳоҷилаларининг инерт хоссага эга эканлиги билан тушунтириш мумкин (масалан: $C_n F_{2n+2}$). Болганиш мустаҳкамлигининг қатор бўйича кучайнб боришини атомларро масофанинг қисқариши

4.1- жадвал

Химиявий болгарнинг узунлиги ва узилиш энергияси

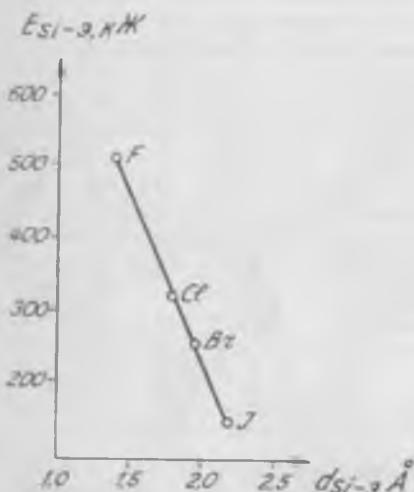
Болганиш турлар и	Бир икмалар	Болганиш узунлиги, нм	Е. кЖ/моль
$C-H$	Тўйинган углеводородлар	0,1095	412,6
$C-F$	CH_3F	0,1381	486,1
$C-Cl$	$CCl_3, CHCl_3$	0,1767	316,8
$C-Br$		0,194	264,4
$C-I$		0,214	197,3
$C-C$	Тўйинган углеводородлар	0,154	331,5
$C-C$	Бензол	0,140	486,2
$C-C$	Этилен ва унинг ҳосилалари	0,134	587,3
$C-C$	Ацетилен қатори углеводородлари	0,120	822,1
$C-O$	CO_2	0,1160	798,8
$O-H$	H_2O	0,0958	460,2
$O-H$	Спиртлар	0,096	440,6
$O-O$	H_2O_2	0,148	139,2
$S-H$	H_2S	0,1346	362,8
$S=O$	SO_2	0,1432	526,3
$N-H$	NH_3 , аминлар	0,1008	384,6
$N=O$	NO	0,1151	624,5
$As-H$	AsH_3	0,1519	198,6

биган изоҳлаш мумкин. Бирламчи болганишдан иккиламчи ва учламчи болганишга ўғища болганиш энергияси ортиб боради, лекин бу ўзгариш карралитик болганиш ўзгаришига пропорционал мустаҳкамланмайди. Бир хил типдаги болганишлар учун Е қийматининг маълум бир қонуният



4.7-расм. Кремний ва углерод бирикмаларининг боғланиш энергиялари графиги.

Энди E қийматини бир қаторга жойлашган моддаларнинг бошқа хоссалари билан таққослаб кўрамиз. Юқорида айтиб ўтилганидек, боғланиш энергияси, боғланиш узунлиги ортиши билан камайиб боради. Биринчи тасаввурда бир-бирига ухаш элементларда энергия камайиши тўғри чизиқли эканлиги куринади: масалан, С—Э (Э—F, Cl, Br, I) боғланиш қаторини таққослаш (4.8-расм)да келтирилган. Бундай таққослашларга углерод билан углерод орасидаги ядролараро масофа ва боғланиш энергиясини ёки боғланишнинг карвалилиги билан энергия ўзгаришларини ҳам мисол қилиб олса булади.



4.8-расм. Кремний билан галогенлар бирикмаларининг боғланиш энергияси билан боғланиш узунлиги орасидаги муносабат.

Билан ўзгаришини баҳолаш учун (таққослаб) ҳисоблаш усулинн қўллаш мумкин, бунда иккى қатордаги бир хил типга эга бўлган бирикмаларнинг ўртача боғланиш энергиялари таққосланади. Масалан, Э, ва НЭ боғланиш қаторлари (бу ерда Э = Cl, Br, I лар) даги таққослаш 4.7-расмда кўрсатилган.

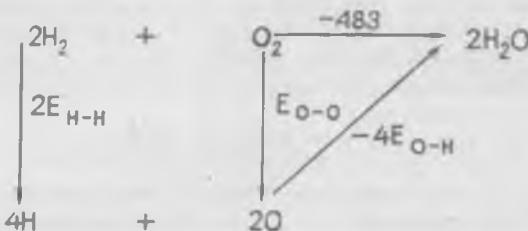
Бу расмда олтинчи группа сийи группачаси элементларнинг углерод ва кремний билан ҳосил қўлган бирикмаларнинг ўртача боғланиш энергия миқдорлари кўрсатилган (белгиланган курсаткичдан четга чиқсан $E_{C-Te} \approx 551,8$ кЖ/моль унча аниқ бўлмаган қийматга эга).

Боғланиш энергияси Е нинг қийматини органик бирикмаларда анорганик бирикмалардагига қараганда яқъол ифодалаш мумкин. Чунки, органик бирикмаларнинг молекулалари кўпинча бир хил боғланишга эга, анорганик бирикмаларда эса боғланишларнинг ҳар хил типи мавжуд. Боғланиш энергиясини ўлчайдиган усуллардан фойдаланмасдан туриб, турли процессларнинг энергетик эффектини спектрал ана-

лиз қилиб ёки ҳамма алохидар олинган элементлараро бөгләннешлар энергиясини билгән ҳолда ҳам ҳисоблаш мүмкін. Масалан, водороднинг ёниш реакциясида 475,2 кЖ энергия ажралиб чықади.



Бу процесс қуйидагынча содир бўлади. Биринчи навбатда $\text{H} - \text{H}$ ва $\text{O} - \text{O}$ бөгланишлар узилади, ҳосил бўлган атомлар бир-бiri билан бирикib H_2O молекуласини ҳосил қилади.



У ҳолда энергиянинг сақланиш қонунига асосан қуйидагига эга бўламиш:

$$2E_{\text{H}-\text{H}} + E_{\text{O}-\text{O}} - 4E_{\text{O}-\text{H}} = 475,5 \text{ кЖ}$$

Бу ерда икки бөгланиш энергиясини билгән ҳолда учинчи бөгланиш учун E ни топишмиз мүмкін:

$$E_{\text{O}-\text{H}} = \frac{(2E_{\text{H}-\text{H}} + E_{\text{O}-\text{O}} + 475,2)}{4}$$

Бу тенгламага $E_{\text{H}-\text{H}} = 431,8$ ва $E_{\text{O}-\text{O}} = 493,2$ кЖ/моль миқдорлари ни қўйиб, $E_{\text{O}-\text{H}} = 458,0$ кЖ/моль эканлигини топамиш.

Атомлардан бирикмалар ҳосил бўлишидаги энергия миқдори барча бөгланишлар энергияларининг миқдорига тенг бўлиб, ишоралари қарама-қаршиидир. У ҳолда молекуланинг ўзи ҳам ва диссоциланиш маҳсулотлари ҳам абсолют ноль температурада идеал газларнинг хоссаларига эга бўлади, деб фараз қилишимиз мүмкін. Амалда химиклар кўпинча юқори температурада, босимда ва қўзғалган атомлар иштироқида содир бўладиган химиявий процессларга дуч келадилар. Бөгланиш энергиясига температура ва босимнинг таъсири кам бўлса-да, атомларни қўзғалган ҳолатга утказиш катта энергетик эффект талаб қиласи.

4.6. ИОН БӨГЛANIШ

Ион бөгланиш электростатик назария асосида тушунтирилади. Бу назарияга мувофиқ, атомнинг электрон йўқотиши ёки электрон бириктириб олиши натижасида ҳосил бўладиган қарама-қарши зарядли ионлар электростатик кучлар воситасида ўзаро тортишиб, барқарор система ҳосил қиласи. Бундай барқарор система ҳосил бўлишида таъсир этувчи атомларнинг электростатик энергияси ўзгаришини кўриб чиқамиз. Бу хилдаги энергияни қу-

Йидаги атомлар: а) электрон үйретгандай атомлар, яъни мусбат зарядланган ионлар-катионлар; б) электрон бирнектириб олган атомлар, яъни манфий зарядланган ионлар-анионлар ҳосил қилиши мумкин.

Биринчи хил атомлар электр валентлиги ион зарядига тенг бўлса электрмусбат атом, иккинчи хилдагилари эса электрманфиий атомлар деб аталади. Газ ҳолатдаги цезий ва хлор атомларининг таъсирини куриб чиқайлик. Атомларнинг ионларга айланиши икки энергетик процесс натижасида содир бўлади.

Биринчидан — цезий атоми ўзининг $6s$ -орбиталидаги электронини чиқариб ион ҳолига утиши учун маълум миқдорда энергия олиши керак. Бу энергия ионланиш энергияси деб аталади ва бу энергия Ёҳарфи билан белгиланади.



Иккинчидан, цезий атомидан чиққан электрон хлор атомидаги $3p$ -орбиталида жойлашган электрон билан жуфтлашиши натижасида ўзидан маълум миқдордаги энергияни чиқариши керак. Бу энергия хлор атомининг электронга мойиллиги деб аталади ва у Ёҳарфи билан белгиланади:



Газ ҳолатдаги цезий ва хлорнинг ионга айланиш процесси учун сарф бўлган энергия миқдори қўйидагича аниқланади:

$$3,73 \cdot 10^6 - 3,62 \cdot 10^6 = 0,11 \text{ Ж/моль}$$

Келтирилган ҳисоблаш натижаларидан куриниб турибдикн, таъсиранувчи атомлар ионларга қараганда анча барқарор, чунки улар кам энергияга эга.

Бир вақтнинг ўзида мусбат ва манфий заррачалар орасида тортишиш кучи ҳосил бўлиши системанинг потенциал энергиясини пасайтиришга сабаб бўлишини ҳам ҳисобга олиш керак. У ҳолда унинг миқдори Кулон қонунинг асосан 1 моль модда учун қўйидагича топилади:

$$V = -\frac{N \cdot e^2 \cdot z_1 \cdot z_2}{r} \text{ Ж/моль}$$

Бу ерда: N — Авогадро сони ($6,023 \cdot 10^{23}$);

e — электроннинг зарядлар сони,

z_1 ва z_2 — ионларнинг заряди;

r — ионлараро масофа

Агар ионлараро масофа 0,1 нм, электрон заряди e бўлса, битта зарядли ионлар учун юқоридаги тенглама қўринишга эга бўлади:

$$V = -\frac{332,6}{r} \text{ Ж/моль}$$

Агар системанинг энергия ағзаллиги 12,1 кЖ/моль га тенг бўлса, у ҳолда

$$V = -\frac{332,6}{r} = -1,21 \cdot 10^4 \text{ Ж/моль} \quad \text{бўлади.}$$

Бу ерда цезий ва хлор ионлари орасидаги масофа $r = 11,47$ нм булади. Кулон кучлари ҳисобига иккى ионнинг таъсирилашини на-тижасида потенциал энергиянинг камайиши кулон барқарор-ли ик энергияси дейнлади. Яъни:

1. Газ ҳолатдаги ионлар (цеэзий ва хлор)нинг кулон кучлари барқарорлаша бошлаши учун улар орасидаги масофа 11,47 нм дан кичик булиши керак. Шунинг учун цезий хлорид гази ҳосил булганда ионлар орасидаги масофа 0,29 нм га тенг булиши кузатиляди.

2. Агар башқа системалар учун ионланиш энергияси I ва электронга мөйиллик E орасидаги фарқ катта булса, ионлар орасидаги масофа кичрая боради, чунки кулон барқарорлик энергияси ортиб боради.

Қаттиқ ҳолатда ҳар қайси ион атрофнин қарама-қарши зарядли түртта, олтига ёки саккизта ионлар құршаб олиши мүмкін. Бунда кулон барқарорлик энергияси кучая боради.

Масалан: кальций оксидида ион боғланиш фақат қаттиқ ҳолатдагина мавжуддир. Бундай боғланиш бүг ҳолатда бұла олмайди. Чунки бүг ҳолатда кулон барқарорлик энергияснинг миқдори ионланиш энергиясидан анча кичикдір.

Қаттиқ ҳолатда ионлар жуда зич жойлашади, чунки ҳар қайси ион үзига қарама-қарши зарядланған ионларни мүмкін қадар күп тортыб олишга интилади. Марказий ион билан қарама-қарши зарядланған ион ҳосил қылған боғланиш айни ионнинг координацион сони дейнлади. Ион боғланиш электростатик таъсир натижасида ҳосил бұлғани учун йұналувчанлик хоссасини намоён қылмайды. Чунки ион қарама-қарши зарядланған ионларни қандай ҳолатда туришидан қатыні назар үзига тортаверади. Шунинг учун ион боғланиши кристаллар фақат турли ионларнинг геометрик жойланиши ва улар орасидаги масофа билан характеристикалады. Ионлар үлчамининг координацион сони боғланишда иштирок эт-әттан ионлар радиусларининг нисбати билан белгиланади. Катион ва анион радиусларининг фарқи қанча катта, яъни $\frac{r_{\text{катион}}}{r_{\text{анион}}} < 1$ булса, координацион сон шунга кичик булади.

1. Агар $\frac{r_{\text{катион}}}{r_{\text{анион}}} > 0,73$ булса, координацион сон 8 га тенг булади.

2. Агар $\frac{r_{\text{катион}}}{r_{\text{анион}}} = 0,73$ дан 0,41 гача булса, координацион сон 6 га тенг булади.

3. Агар $\frac{r_{\text{катион}}}{r_{\text{анион}}} < 0,41$ булса, координацион сон 4 га тенг булади.

Тажрибада фақат ионлардың масофа — r аниқтапади, катион ва анионлар радиуси әз турли усуллар билан ҳисоблагаб топилади.

4.7. КОВАЛЕНТ БОҒЛАНИШ

Ион боғланиш назарияси билан фақат ишқорий металл галогенидлари ва шунга үхшаш хилдаги моддаларнинг тузилишини ту-шунтириш мүмкін. Лекин H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 каби одий моддалар-

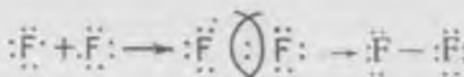
нинг тузилишини изоҳлаб бўлмайди. Бу хил моддаларнинг тузилиши 1916 йили Льюис яратган ковалент боғланиш назарияси асоцида шунктирилади.

Льюис назариясига кўра ҳар қайси икки атом ўзаро химиявий боғланганда, шу иккала атомдан биттадан электрон иштирок этиши натижасида ҳосил бўлган жуфт электрон иккала атомга тегиши бўлиб қолади. Бу назария ташқи электрон қаватида саккизга электрон бўлган атомларнинг барқарор бўлишига асосланган. Ковалент боғланиш ҳосил бўлишида иштирок этадиган атомларнинг электронлари жуфтлашиб, бир ёки бир неча электрон жуфтлар ҳосил бўлади. Ҳар қайси атом учун алоқадор бўлган электрон жуфтлар ҳисобига ўзларининг сиртқи қаватини саккизга электронга тўлдириб барқарорлашади.

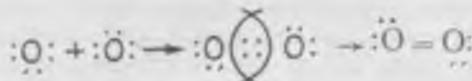
Масалан,



Ҳар қайси атомнинг умумий жуфт учун берадиган электронлари схемада нуқта билан тасвирланган, HCl молекуласида бир жуфт электрон икки ядро орасида жойлашиб қолиши билан барқарор конфигурация ҳосил қиласди. Фтор атомида саккиз электронли қават ҳосил бўлиши учун бир электрон етишмайди:



Кислород атомида саккиз электронли қават ҳосил бўлиши учун икки электрон етишмайди:



Азот атомида саккиз электронли қават ҳосил қиласди учун учта электрон етишмайди. Шунинг учун икки азот атоми бирикниб, барқарор молекулага айланиши учун учта электрон жуфт ҳосил бўлади:



Лэнгмюр назариясига мувофиқ биркувчи атомлар орасида ҳосил буладиган электрон жуфтлар сони шу элемент валентлигини кўрсатади.

Льюис ва Лэнгмюрнинг ковалент боғланиш ҳақидаги электрон назарияси мураккаб бўлмаган моддалардаги химиявий боғланиш табнатини изоҳлаб берди. Лекин мураккаб моддалардаги боғла-

ниш табиатини тушунтириб бера олмади. Фақат квант назарияси яратылғандан кейнингина химиявий боғланишни тулиқ изоҳлаш имконияти туғилди. Ҳозирги вақтда квант назарияси асосида химиявий боғланиш табиатини тушунтириш учун икки усулдан фойдаланлади:

1. Атом орбиталлар (АОУ) ёки валент боғланишлар усули;
2. Молекуляр орбиталлар усули (МОУ).

Атом орбиталлар усули. Атом орбиталлар усули билан химиявий боғланиш ҳосил бўлишини тушунтириш назарияси 1927 йил Гейтлер ва Лондон томонидан яратилади. Бу назарияга мувофиқ молекулада электронлар атом орбиталларида жойлашган бўлади. Агар атом орбиталда электрон булатлари бир-бирини қопласа, у ҳолда электронлар қайси атом орбиталида бўла олишини аниқ айтиш мумкин эмас. Чунки электронлар хоссалари жиҳатидан бир-биридан фарқ қиласиди. Демак, электронларнинг чизиқли функцияси молекуладаги электронлар ҳар қайси атомда ҳам бўла олиши мумкинлигини ифодалайди. Атом орбиталлар усули билан химиявий боғланиш ҳосил бўлишини тушунтиришда асосан қўйидаги тўртта шарт назарда тутилади:

1. Узаро бирикувчи атомларда электронларнинг спинлари қарама-қарши йўналишга эга бўлиши керак, чунки антипараллел спинли икки электрон бир-бирига яқинлашганда, уларнинг электрон булатлари бир-бирини қоплайди. Натижада шу икки электрон бир-бири билан жуфтлашади.

2. Бир-бирига таъсир этувчи атомларнинг электрон булатлари бир-бирини қоплаши керак.

3. Агар бирикувчи атомлардаги электронларнинг булатлари ўзаро бурчакларга эга бўлса, бирикиш натижасида ҳосил бўлган молекулада ҳам атомлар йўналувчан валентликлар намоён қиласди.

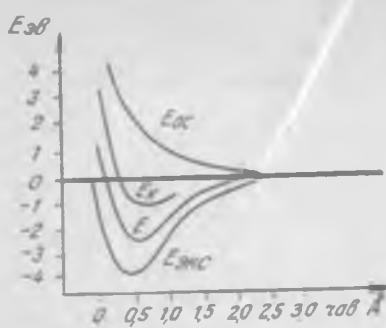
4. Валент боғланишлар ҳосил бўлишида айни атомнинг турли орбиталлари гибридлана олади.

Водород молекуласининг ҳосил бўлишини куриб чиқамиз. Икки атом бирикиб молекула ҳосил бўлишида квант назариясини тадбиқ қилиш учун икки электроннинг шундай чизиқли функцияси (Φ)ни танлаб олиш керакки, ҳисоблаш натижасида система энг кам энергияга эга бўлсин.

Агар «A» ва «B» водород атомлари бир-биридан жуда узоқда турган бўлса, у ҳолда (1 ва 2) электронларнинг ҳаракати жуда оз дараҷада ўзгариади. Бу ҳолда электронларнинг чизиқли функцияси алоҳида олинган Ψ_A ва Ψ_B атомларникига teng бўлади. Икки атомдан тузилган системанинг тўлиқ функцияси қўйидагича ифодаланади:

$$\Psi = \Psi_A \cdot \Psi_B,$$

Бу тенглама электронларнинг системада була олиш эҳтимолини (координациясини) ифодалайди. Электронлар бир хил бўлгани учун биринчи электрон (1), B атом ядроси атрофида ва иккинчи электрон (2) A атом ядроси атрофида ҳаракатланиши ҳам мумкин.



4.9-расм. Водород молекуласи потенциал энергиясининг ўзгариши.

назарий потенциал энергиядан фарқ қиласди.

Гейтлер, ва Лондон тажрибада топилган энергияни назарий энергия яқинлаштириш учун системанинг чизиқли комбинация функциясини, ифодалайдиган тенгламани тактиф қилдилар:

$$\Phi = C_1 \Phi_{A_1} + C_2 \Phi_{B_1} + C_3 \Phi_{B_1} \cdot \Phi_{A_1}$$

Бу ерда C_1 , ва C_2 — системанинг түлкін функцияси минимал қийматга эга бўлган вақтидаги ўзгармас коэффициентлар.

Бу тенглама асосида топилган системанинг энергия функцияси E_E га қараганда тажрибада топилган энергия $E_{\text{таж}}$ га жуда мос келади. Бу тенглама икки хил ечимга эга:

1. Агар $C_1 = C_2$ бўлса; ёки 2. Агар $C_2 = -C_1$ бўлса; у ҳолда, электронларнинг түлкін функцияси икки хил қиласди:

$$\Phi_S = C [\Phi_{A_1} \cdot \Phi_{B_1} + \Phi_{B_1} \cdot \Phi_{A_1}] \quad (4.1)$$

$$\Phi_A = C [\Phi_{A_1} \cdot \Phi_{B_1} - \Phi_{B_1} \cdot \Phi_{A_1}] \quad (4.2)$$

Биринчи функция Φ_S ядро ва электронларнинг координат ўқларга нисбатан симметрик функция, Φ_A — антисимметрик функция деб аталади. Φ_S ва Φ_A функциялар миқдори спин квант сонлар билан ифодаланади.

Агар электронлар молекулада симметрик Φ_S — функция билан ифодаланса, ҳар хил спинли квант сонига эга бўлади, яъни электронларнинг ҳаракати турли йўналишда — антипараллел спинли бўлади. Агар электронлар молекулада антисимметрик Φ_A функция билан ҳарактерланса, электронларнинг ҳаракати параллел спинга эга бўлади. Бундай ҳолатда электронларнинг булути ядролар орағида зичлана олмайди. Ядролар бир-биридан узоқлашади, натижада икки атом ўзаро бирикиб молекула ҳосил қилмайди.

Антисимметрик спинга эга бўлган икки электрон иккала ядро атрофифа ҳаракатлана олиши мумкин. Натижада ядролараро фазода электрон булатларининг зичлиги ортади. Икки ядро орасида

У ҳолда системанинг тўлиқ функцияси қўйидаги тенглама билан ифодаланиши мумкин:

$$\Phi = \Phi_{B_1} \cdot \Phi_{A_1}$$

Бу икки тенглама миқдори жиҳатидан бир-бира га тенг.

Юқорида келтирилган тенгламалар асосида аниқланган система энергияси тўлиқ функциясининг (E) график тасвири 4.9-расмда курсатилган.

4.9-расмдан кўринниб турибдики, ҳосил бўлган водород молекуласи барқарор, лекин тажрибада аниқланган потенциал энергия ($e_{\text{таж}}$)

кatta манғый зарядига эга бўлган соҳа вужудга келади ва у мусбат зарядли ядроларни жипслаштиради.

Натижада бир-бирига таъсиранувчи атомлар орасида химиявий боғланиш ҳосил бўлишини ядролар орасида ҳосил бўлган электрон булатларнинг зичлиги ортиши натижасида электронларнинг потенциал энергиясининг камайиши билан тушунтириш мумкин. Масалан, антипараллел спинли икки водород атомлари бир-бирига яқинлашиб атомлараро масофа $r=0,075$ нм га етганда системанинг потенциал энергияси минимал қийматга эга булиб, 4,48 эВ га тенг бўлади. Демак, водород молекуласида боғланиш узунлиги $r=0,074$ нм ва боғланиш энергияси 4,48 эВ га тенг бўлади. Атомлардан молекула ҳосил бўлишида энергия ўзариши билан бир вақтда электрон булатларнинг зичлиги ҳам ўзгаради. Агар водород молекуласи ҳосил бўлганида бир атомнинг электрон булатини иккинчи атомнинг электрон булати қопламаганда эди, ядролараро масофа 0,253—0,1 06 нм га тенг бўлур эди. Булатлар ўзаро қопланиши сабабли бу масофа қисқаради ва 0,074 нм га тенг бўлади.

Демак, химиявий боғланиш ҳосил бўлишида электронларнинг булати бир-бирини қоплаши натижасида уларнинг зичлиги ортади, бунда электронлар ҳаракатининг тўлқин функциясини ҳам ҳисобга олиш керак. Мураккаб моддалар ҳосил бўлишини шунга асосланиб тушунтирилиши мумкин.

4.8. АТОМЛАРИДА ВАЛЕНТЛИК ҲОЛАТЛАРИ ВА МАКСИМАЛ КОВАЛЕНТЛИК

Элементларнинг ковалент боғланиш ҳосил қилиш хусусияти уларнинг ковалентлиги деб аталади. Ковалентлик якка электронли орбиталлар сонигагина эмас, балки айни боғланишда иштирок этадиган барча электрон орбиталлар сонига ҳам боғлик. Ковалент боғланиш ҳосил бўлишида электронлар билан банд бўлмаган орбиталлар ва жуфт электронли погоначалар сони катта аҳамиятга эга.

Ҳар қайси элемент ўзига хос максимал ковалентлик намоён қиласди. Кўпгина ҳолларда элемент атомининг электрон конфигурацияси асосида кутилган ковалентлиги унинг тажрибада кузатиладиган ковалентлигига тўғри келавермайди. Бунда химиявий боғланиш ҳосил бўлишида юзага чиқадиган энергия ўзаришлари ҳам назарда тутилади.

Тажрибада кузатиладиган валентликларнинг пайдо булишини валент боғланиш асосида куриб чиқамиз.

Водород. Нормал ҳолатда водород атомида биргина жуфтланмаган электрон бор. Шунинг учун водороднинг ковалентлиги бирга тенг.



Гелий. Бу элемент атомида биргина жуфтланган электрон бор. Шунинг учун одатдаги шароитда Не ноль валентлик намоён қиласди.



Литий. Бу элемент атомида иккита жуфтланган ва битта жуфтланмаган электрон бўлгани учун бир валентлидир.



Бериллий. Асосий ҳолатда 4 та электрон бор.



Бериллийнинг электрон конфигурацияси унинг ноль валентли бўлишини кўрсатади. Лекин тажриба бериллийнинг икки валентли эканлигини тасдиқлади. Бунга сабаб, бериллий атоми маълум миқдорда энергия ютгандан кейин, у қўзғалиб иккинчи поғонасидаги жуфтланган электронлари жуфтланмаган ҳолатга ўтади:



Бу ҳолатда атомнинг валентлиги иккига teng бўлади. Атомдаги электроннинг қўзғалиши учун зарур бўлган энергия химиявий боғланиш ҳосил бўлганда ажралиб чиқадиган энергия ҳисобига қопланади.

Бор атоми қўзғалмаган ҳолатда иккита жуфт ва бир дона жуфтлашмаган электронга эга:

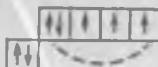


Лекин бор атоми қўзғолган ҳолатда унинг 2s-орбиталидаги жуфт электрони бир-биридан ажралиб 2p-орбиталининг бўш ячейкасига, яъни жуфтланмаган ҳолатга ўтади:

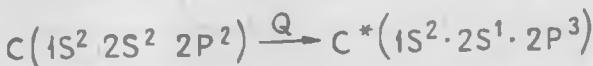


Бу ҳолатга ўтганда учта жуфтланмаган электрон ҳосил булади. Шунинг учун бор ўзининг химиявий бирикмаларида уч ва-

лентлидир. Углерод атоми нормал шароитда 2 та жуфтлашган ва 2 та жуфтлашмаган электронларга эга:



Лекин углерод ўз бирималарида икки валентли бўла олмайди (ҳатто CO да ҳам икки валентли бўлмасдан, балки углероднинг оксидланиш даражаси иккига тенгдир). Углерод атоми қўзғалган ҳолатда жуфтлашган 2s-орбиталидаги бир электрон 2p-орбиталига кучиб ўтиб, жуфтланмаган ҳолатга айланади. Натижада углерод атомида 4 та жуфтланмаган электрон ҳосил бўлади:



Шу сабабли углерод атоми химиявий боғланиш ҳосил бўлишида тўрт валентлик намоён қиласи.

Азот. Азот атомининг электрон тузилишида учта жуфтлашмаган электронлари бор. Шунинг учун унинг валентлиги ҳам учга тенг.



Азот атоми қўзғалган ҳолатга ўтиши учун, яъни, электронларни $n=3$ бўлган энергетик поғоначага ўтказиш керак. Аммо бу процесс жуда кўп энергияни талаб қиласи ва уни химиявий боғланиш энергияси қоплай олмайди. Ҳатто нитрат кислотада ҳам азотнинг ковалентлиги учга тенг, лекин оксидланиш даражаси бешга тенг.

Неон. Неон атомида тоқ электронлар йўқ. Шунинг учун неоннинг ковалентлиги нолга тенг:



Демак, иккинчи давр элементларининг ковалентлиги, яъни улар ҳосил қила оладиган ковалент боғланишлар сони тўртдан ошмайди. Чунки, атомнинг иккинчи поғонасида энг кўпи билан 4 та квант орбитали бўлиши мумкин. Лекин учинчи давр *p*-элементларининг ковалентлилиги 6 га тенг бўлиши мумкин. Чунки III давр элементлари атомларида битта $3s^2$, учта $3p$ ва иккита $3d$ -орбиталлари бое ҳосил қилишда иштирок эта олади.

Қатта даврларнинг *d*-элементларида валентликнинг ҳосил бўлишида сиртқи қаватлардаги бешта *d*-орбитал, битта *s*-орбитал ва учта *p*-орбиталлар иштирок этади. Шунинг учун бу элементларнинг максимал ковалентлилиги 9 га тенг бўлади. Максимал ковалентлик *f*-элементларда 9 дан ортиқ бўлиши мумкин.

Лекин ковалентлик (валентлик) билан элементларнинг оксидланиш даражалари орасида фарқ бор. Ковалентлик — химиявий

боғланиш, яъни атомлар учун умумий электрон жуфт ҳосил ~~ж~~ лишда иштирок этаётган якка электронлар сони билан белгиланади. Оксидланиш даражаси эса электронларнинг атомлардан электроманфийлиги кучли бўлган атомларга кўчиб ўтишида ҳосил бўлган электрон зарядлари билан белгиланади. Масалан, биз юқорида углероднинг ковалентлиги туртга тенглигини кўриб ўтган эдик, лекин углероднинг оксидланиш даражаси —4 дан+4 гача ўзгаради:



4.9. КОВАЛЕНТ БОҒЛАНИШНИНГ ДОНОР-АКЦЕПТОР МЕХАНИЗМИ

Ковалент боғланишни ҳосил қилувчи электронларнинг бирда дастлаб бир атомда, иккинчиси атомда булиши шарт эмас. Электрон ўзаро бирикувчи атомларнинг бирда булиб, иккинчи атомда буш орбиталлар мавжуд бўлса, натижада боғланиш ҳосил булиши учун ўзининг электрон жуфтини берадиган атом ёки ион — донор, электрон жуфтни ўзининг буш орбиталига қабул қиласидиган атом ёки ион эса акцептор деб аталади.



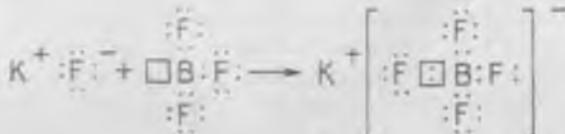
Бу реакцияда химиявий боғланиш ҳосил булишини куриб чиқамиз. Бу реакцияда KF таркибидаги манфий зарядли фтор иони ташки электрон қаватида 8 та электронга эга, чунки бирикмада бир электрон бириктириб жуфтлашган, яъни



Бор атоми ташки электрон қаватида 4 та орбитали бор. BF_3 ҳосил булишида борнинг ташки электрон қаватидаги 3 та орбиталида электронлар жуфтлашиб, битта орбитали эса буш қолган, яъни:



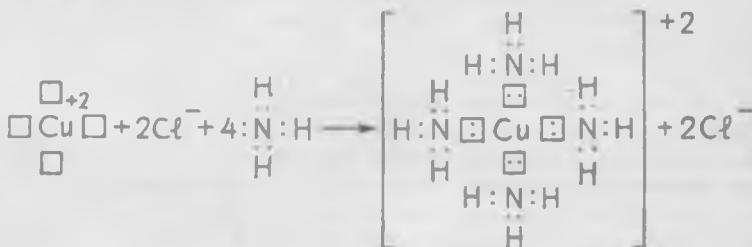
Манфий зарядли фтор иони электрон жуфтини бериб донор вазифасини бажариши мумкин, бор атоми эса буш орбиталига электрон жуфтини жойлаштириб акцептор вазифасини бажариши мумкин. У ҳолда химиявий бирикма ҳосил булишини қўйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:



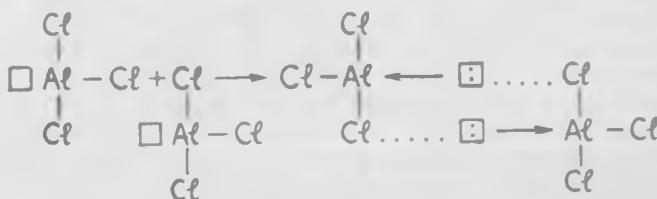
Ички сферада лиғандлар сони марказий атомнинг координацион бириши натижасида ҳосил бўладиган ковалент боғланишнинг донор-акцептор механизмини кўриб чиқамиз:



Бу ерда мис иони тўртта бўш орбитали бўлгани учун акцептор, аммиакнинг нейтрал молекуласида бир жуфт ортиқча электронлари бўлгани учун донор вазифасини бажаради:



Кўпгина металларнинг галогенли бирикмалари димерланиши ёки полимерланниши натижасида ҳам кўприксимон структурали донор-акцептор боғланиш ҳосил бўлади.



Агар донор-акцептор боғланиш жуфт *d*-электронлар ҳисобига амалга ошса, бундай боғланиш датив боғланиш дейилади. Қўпчилик бирикмаларда *d*-элементларининг атомлари акцепторлик ролини бажаради. Улар ўзларига электрон жуфтларини қабул қилали. Лекин *d*-элемент атоми турли комплекс бирикмаларида ўзларидан бир жуфт электрон бераб, донорлик вазифасини ҳам утай олади. Шу сабабли *d*-элемент атоми бир вақтда ҳам донорлик, ҳам акцепторлик вазифасини бажара олади.

4.10. КОВАЛЕНТ БОҒЛАНИШ ХОССАЛАРИ

Ковалент боғланиш тўйинувчанлик, йуналувчанлик, карралилик ва қутбланувчанлик хоссаларига эга.

Иккита водород атомлари бир-бирига таъсир этиши натижасида ковалент боғланиб, водород молекуласи ҳосил бўлади. Водород молекуласига — H_2 учинчи водород атоми таъсир этиб H_3 молекуласи ҳосил бўлмайди. Ёки CH_4 молекуласига бешинчи водород атоми келиб бирикиб CH_5 молекуласини ҳосил қила олмайди. Квант — механик назарияси бу ҳодисани тасдиқлайди. Бу ҳодиса ковалент боғланишнинг тўйинувчанлик хоссаси дейилади.

Атомлар орасида ковалент боғланиш ҳосил бўлганида бир атомдаги электронларнинг булатлари иккинчи атомдаги электронларнинг булатларини қоплади, натижада электрон булатларнинг зичлиги ортади. Электрон булатларнинг зичлиги қанча юқори бўлса, химиявий боғланиш шунча кучли бўлади. Бир атомнинг s -электрони иккинчи атомнинг s -электрони билан боғ ҳосил қилганида ҳеч қандай йўналувчан валентлик намоён бўлмайди. Масалан, бир водород атоми иккинчи водород атомига қайси томондан яқинлашмасин барибир улар орасида химиявий боғланиш ҳосил бўлаверади. Чунки s -электронларнинг тўлқин функцияси сферик (шарсимон)дир. Тўлқин функцияси сферик бўлмаган бошқа орбиталлардаги электронларнинг булатлари бир-бирларни қоплаши натижасида ковалент боғланиш маълум даражада йўналувчанлик хоссасини намоён қиласди. Масалан, p -электронларнинг тўлқин функцияси ўзаро 90° бурчак остида жойлашган. Демак, атомлар орасидаги боғланиш бурчаги ҳам 90° га тенг булиши керак. Аммо аммиак молекуласи ҳосил бўлишида азот ўзининг учта p -электронлари билан водороднинг s -электронларини боғлаб олиб, аниқ йўналишга эга бўлган 90° ли боғланиш ҳосил бўлиши керак эди. Ҳақиқатда эса азот ва водород атомлари орасидаги боғланиш бурчаги — $107,3^\circ$.

Сув молекуласи ҳосил бўлишида ҳам кислороднинг p -электронлари билан иккита водороднинг s -электронлари боғланиш ҳосил қиласди. Атомлар орасидаги бурчак 90° булиши ўрнига — $104,5^\circ$ ни ташкил қиласди. Бундай ҳолатлардаги назарий боғланиш бурчагининг ҳақиқий боғланиш бурчагидан катта қийматга эга бўлишини Полинг назарий изоҳлаб берди.

Бу назарияга биноан сув молекуласи ҳосил бўлишида, кислород атомининг u ва π фазовий текисликларда жойлашган $2P_y$, ва ва $2P_z$ электронлари иштирок этади. Бу ҳолда электрон орбиталлари бир-бирига нисбатан перпендикуляр жойлашган. Кислород атомининг p -орбиталларидаги электрон булатлари ва водороднинг s -орбиталидаги электрон булатлари бир-бирини қоплаши учун водород атоми кислород атомига u ва π ўқлари орқали яқинлашиши керак, у ҳолда атомлар орасидаги бурчак 90° га тенг булади. Лекин $O-H$ боғланишда кислород водородга нисбатан электроманфийлиги кучли бўлиши учун, улар орасидаги электрон ўзифт кислородга нисбатан силжиган бўлади. Шунинг ҳисобига водород атоми қисман мусбат зарядланниб қолади.

Бир хил зарядланган мусбат зарядли водород атомлари бир-бирини итаришади, натижада $H-O-H$ орасидаги бурчак катталашади. Худди шундай аммиак молекуласи ҳосил бўлишида ҳам азот ва водород орасидаги боғланиш бурчагини катталашганини тушунтириш мумкин.

Менделеев даврий системасида жойлашган элементларнинг атом радиуслари ортиб бориши билан биримларни орасидаги боғланиш бурчаги ҳам 90° га яқинлашиб боради. Бунга сабаб элементларнинг атом радиуслари ортиши билан, уларнинг электроманфийлиги камайиб боради, натижада водород атомлари бир-бирига кам таъсир қилиши ҳисобига боғланиш бурчаги 90° га

яқинлашади. Сув молекуласыда электрон булатлары бир-бириниң қоллаши натижасыда ҳосил болған боғланиш 4.10-расмда күрсатылған.

Электрон орбиталларининг гибрид-ланиши химиявий боғланиш ҳосил булишида катта роль йўнайди. Углерод атоми қўзғалган ҳолатда химиявий боғланиш ҳосил қилишида битта s -ва учта p -электронлари иштирок этиди. Ҳосил бўлган тўртта гибрид sp^3 -орбиталларига тўртта водород электронлари келиб жуфтлашиши ҳисобига химиявий боғланиш фазода узаро перпендикуляр равишда жойланниб, туртинчиси — яъни s -орбитал иштироқида ҳосил бўлган боғланиш ҳеч қандай йўналишга эга бўлмаслиги керак эди.

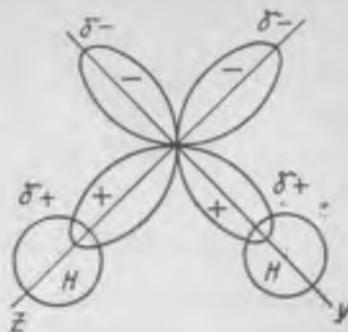
Лекин тажриба буни тасдиқламайди. Метан молекуласида углерод атоми тетраэдринг марказида жойлашган бўлиб, тетраэдринг учларида водород атомлари туриб, система тамомила симметрик шаклга эга.

Бериллий хлорид ҳосил бўлишида бериллий атомидаги $s-p$ -орбиталидаги электронлар химиявий боғланиш ҳосил бўлишда иштирок этади. Молекулада эса $p-p$ ва $s-p$ типидаги турли характерли боғланиш ҳосил бўлиш керак эди. Лекин BeCl_2 молекуласида хлор атомлари симметрик жойлашган, яъни боғланиш бурчаги 180° ни ташкил этади. Бундай ҳодисани биринчи булиб Слейтер ва Полинг назарияси тушунтириб берди.

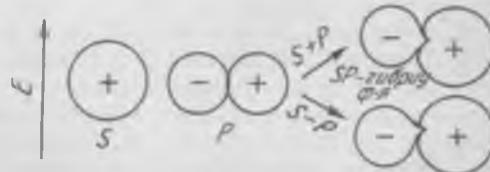
Бу назарияга мұвоғиқ химиявий болганиш ҳосил булишда иштирок этадиган түрлі энергияга зәға бұлған орбиталлар энергиялари орасидаги фарқни үчинчи, яъни гибридланган орбитал орқали ифодалаш мүмкін.

Шунга мувофиқ турли орбиталларга мансуб электронлар иштирокида химиявий боғланиш ҳосил бўлишида бу электронларнинг булатлари бир-бираига таъсир кўрсатиб ўз шаклларини ўзгартиради, натижада турли орбиталларнинг ўзаро қўшилиш маҳсулоти — гибридланган орбиталлар ҳосил бўлади (4.11-расм).

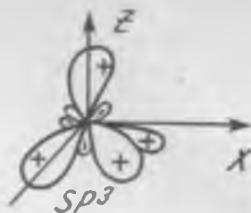
Гибрид орбитал ўзининг каттариқ соҳаси билан бошқа атомларнинг булатларини кўпроқ қоплади, шунинг учун бу орбиталлар ҳосил қиласан боғланниш барқарор бўлади, электрони булатлар эса таомонла симметрик шаклни эгаллайди. Эркин ҳолатдаги атомлар ҳеч қачон гибридланмайди, гибридланиш атомлардан молекулалар ҳосил бўлишида содир бўлади.



4.10- расм. Сув молекуласыда электрон булутлары бир-бирини қоплашын натижасыда боғланишинг ҳосил булиши.



4.11-расм. p -гибридланган орбиталниң шаклларниши.



4.12-расм. SP^2 ва SP^3 -гибрид орбиталларининг ҳосил булиши.

Битта s -орбитал, битта p -орбитал билан қўшилганда ҳосил бўлаған гибрид орбитал 180° лик боғланиш ҳосил қиласди, у ҳолда молекула чизиқли тузилишга эга бўлади (4.12-расм).

Агар битта s -орбитал билан иккита p -орбитал гибридланса, sp^3 -гибридланиш ҳосил бўлади, улар орасидаги бурчак эса 120° ни ташкил қиласди. Бундай гибридланган орбиталлар иштироқида ҳосил бўлган молекулаларга BCl_3 , $B(CH_3)_3$, $B(OH)_3$, каби бирикмалар мисол бўла олади. Бу бирикмаларда борининг валентликлари ўзаро 120° бурчак ҳосил қиласди ва учала валентлик бир текисда ётади.

Агар битта s -орбитал билан учта p -орбитал қўшилса, sp^3 -гибридланиш ҳосил бўлади, молекуладаги боғланиш бурчаги $109,28^\circ$ ни ташкил қиласди. Бундай гибридланишини углерод, кремний ва германий элементларининг бирикмаларида учратиш мумкин. Масалан: CH_4 , $CHCl_3$, CF_4 , CCl_4 , $GeCl_4$, $SiCl_4$. Бундай гибридланган орбиталлар ҳосил бўлиши икки хил энергия:

а) орбиталлардаги боғланиш энергияси,

б) электрон спинлари ҳаракатланиши натижасида қайта группаланиши ҳисобига бир-бираiga таъсирланишидаги электростатик итарилиш энергияси билан характерланади.

Гибридланиш учун сарф бўлган ҳар иккала энергия химиявий реакция вақтида ҳосил бўладиган энергия ҳисобига қопланади.

Агар гибридланишда d -орбиталлар иштироқ этса, у ҳолда молекулалар шакли қўйидагича бўлиши кузатилади:

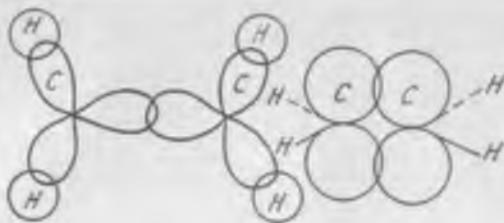
sp^2d — тригонал бипирамида

sp^3d^2 — октаэдр

sp^3d^3 — пентогонал бипирамида

Ковалент боғланишнинг карралилик хоссаси. Ўзаро бирикувчи атомлар орасида биргина валент чизиқ билан тасвирланадиган якка боғланиш ҳосил бўлишида, электрон булутлари уша атомларнинг ядроларро энг яқин тўғри чизиқ бўйлаб, яъни x — ўқи бўйича бир-бирни қопласа, бундай боғланиш σ -боғланиш деб аталади. Барча якка боғланишлар асосан σ -боғланишдир.

Молекулалардаги x — ўқи бўйлаб ҳосил бўладиган σ -боғланишдан ташқари, электрон булутлари бир-бирини x ўқига перпендикуляр йўналишида, яъни y ўқи бўйлаб ҳам қоплай олади. Натижада ҳосил бўлган боғланиш π -боғланиш деб аталади.



4.13-расм. Этилендаги σ- ва π- боғланишлар.

Ҳар иккала боғланиш бир вақтда ҳосил булишига ковалент боғланишнинг карралылыш хессасы деңгелади (4.13-расм). Атомлардаги d -электронларнинг магнит квант сонлари — 2 да тенг бүлганда d_{xy} ва $d_{x^2-y^2}$ — орбиталлар иштирокида ҳосил бүлган боғланиш σ -боғланиш деб аталади. Дельта боғланиш комплекс бирикмаларда, тузларнинг кристалл гидратларыда учрайди.

4.11. МОЛЕКУЛЯР ОРБИТАЛЛАР УСУЛИ

Атом орбиталлар усули баъзи моддаларнинг электрон орбиталлар гибридланиши орқали тузилишини, молекулаларда валентликларнинг йўналишини ва кўпгина моддаларнинг молекуляр шаклини изоҳлаб берди. Лекин электрон жуфтлар ёрдамисиз боғланишлар ҳосил булишини тушунтира олмади.

XIX асрнинг охирида Томсон водород молекуласини электронлар билан бомбардимон қилиб, таркибидаги бир дона электрон ҳисобига H_2^+ таркибли ион ҳосил бўлганини исботлаган. Ҳосил қилинган H_2^+ иони барқагор заррачадир. Демак, иккى ядро бир-бiri билан биргина электрон орқали бирика олади, яъни бир электронли боғланишлар ҳосил бўлиши мумкин.

Бундан ташқари атом тузилиши назариясига мувофиқ таркибида тоқ электронлари бўлган атомлар ёки молекулалар магнитга тортилиши аниқланган. Бинобарин, қаттиқ ҳолатдаги кислород валент боғланиш назариясига мувофиқ тузилган электрон формуласида жуфт электронлари булишига қарамай магнитга тортилиши кузатилган. Демак, валент боғланиш назарияси қаттиқ ҳолатдаги кислород молекуласининг тузилишини изоҳлай олмади. Эркин радикаллар, бензол ва ароматик бирикмаларнинг тузилишини ҳам валент боғланишлар назарияси орқали тушунтириб бўлмайди.

Бу ҳодисаларни тушунтириш мақсадида, молекула ҳосил булишида тоқ электронлар ролини курсатадиган молекуляр орбиталлар назарияси яратилади. Бу назарияда ҳар қайси электрон молекуладаги барча ядро ва кўп марказли орбиталлар таъсирида булиши ҳисобга олинади.

Ҳозирги вақтда атом орбиталларининг чизиқли комбинация усули энг кўп қўлланилади. Бу усулда бир электроннинг молеку-

лар түлкүн функцияси молекулани ташкил этган барча атомлардаги электронларнинг түлкүн функцияларидан келиб чиқадиган чизиқли комбинация асосида, яъни молекуляр орбиталлар таъсир функцияларини молекулани ташкил этган атомларнинг функцияларига қўшиш ёки айриш натижасида топилади.

Таркибида битта электрон ва иккита ядро бўлган молекуланинг электрон ҳаракатини қўйидаги иккি функция:

$$1. \Phi_1 = C_1(\varphi_A + \varphi_B).$$

$$2. \Phi_2 = C_2(\varphi_A - \varphi_B)$$

билин ифодалаш мумкин.

Бунда φ_1 — симметрик функция, φ_2 — антисимметрик функция, C_1 ва C_2 — ўзгармас коэффициентлар.

φ_A ва φ_B — айни электроннинг ядрога оид функциялари.

Агар электроннинг ҳаракати антисимметрик функция билан ифодаланса, у ҳолда электроннинг булути ядролар орасида зичлаша олмайди, натижада ядролар бир-биридан узоқлашади, иккичро ядро ва бир электрон ўзаро бирнишиб молекула ҳосил қилмайди.

Демак, антисимметрик функция билан ифодаланадиган орбитал химиявий боғланиш ҳосил қилмайди. Шунинг учун бундай орбитални бўшаштирувчи орбитал (қисқача, буш орбитал) дейилади.

Бундай молекуляр орбиталда 2 та ядро оралиғида электронларнинг зичлиги жуда ҳам кичик бўлади. Шунинг учун бундай орбиталлар молекула турғунигини камайтиради.

Агар электроннинг ҳаракати симметрик функция билан ифодаланса, электроннинг булути ядролар орасидаги жойда зич ҳолатни эгаллайди, натижада ядролар бир-бирига тортилади ва улар ўзаро биринади. Ҳосил бўлган молекуляр орбитал — боғловчи орбитал деб аталади. Молекуланинг барқарор-барқарормаслиги унинг таркибидаги боғловчи ва бўшаштирувчи электрон орбиталларининг нисбий миқдорига боғлиқ бўлади. Молекуляр орбиталлар усулида молекула таркибидаги электронларнинг ўзаро таъсири эътиборга олинмайди. Атомда ҳар қайси электрон s , p , d , f ҳарфлар билан ишораланадиган атом орбиталлар билан ифодалангани каби молекулада ҳар қайси электрон ҳам молекуляр орбиталлар билан белгиланади. Молекуляр орбиталлар δ , π , θ ва φ ҳарфлар билан белгиланади.

Молекуляр орбиталдаги электроннинг энергияси айни орбиталнинг йўналишига, яъни магнит квант сонига ҳам боғлиқ, шунинг учун молекуляр квант сон λ киритилган.

Агар $\lambda = 0$ бўлса, σ -боғланиш 2 та бўлади

$\lambda = \pm 1$ бўлса, σ -боғланиш 4 та бўлади

$\lambda = \pm 2$ бўлса, θ -боғланиш 4 та бўлади.

Молекуляр орбиталларнинг электрон билан тўлиб бориши ҳам Пэули принципига, Гунд ва Клечковский қоидаларига бўйсунади.

Молекуляр орбиталда химиявий боғланиш ҳосил бўлиши боғланиш тартиби N билан характерланади.

$$N = \frac{n_{\text{бор}} - n_{\text{бўш}}}{2}$$

Бу ерда $n_{\text{бөр}}$ — боғловчи, $n_{\text{бөш}}$ — бүшаштирувчи србиталлардаги электронлар сони.

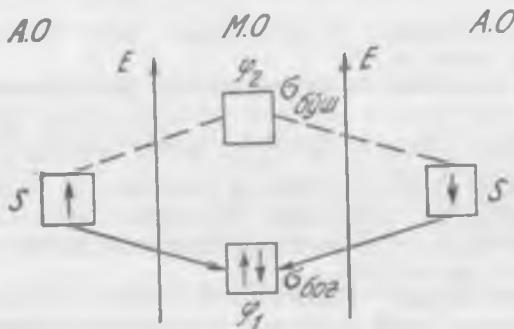
Агар N нинг қиймати нолдан катта қийматга эга бўлса, у ҳолда иккита атом таъсирилашганда молекулалар ҳосил бўлади. Агар N нинг қиймати нолга teng бўлса, ёки нолдан кичик бўлса, у ҳолда иккита атом таъсирилашганда молекула ҳосил бўлмайди. Молекуляр орбиталлар усули билан молекула ҳосил булишини қўйидаги мисолларда кўриб чиқамиз.

Водород молекуласининг ҳосил булиши.

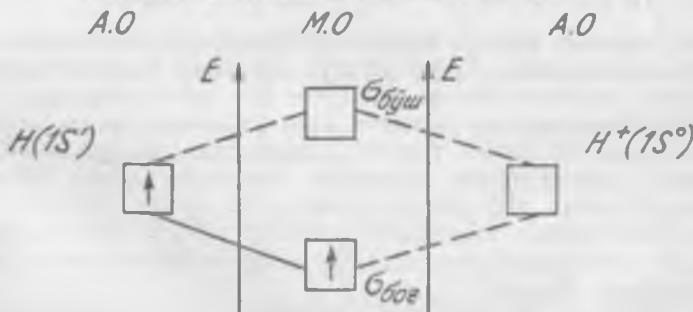


Иккита водород атоми ўзаро бириниб H_2 ҳосил қилгандай иккала атомнинг $1s$ -орбиталларидан иккита молекуляр орбитал келиб чиқади. Бу орбиталларнинг бирни боғловчи, иккинчиси бүшаштирувчи орбиталлар бўлиб, H_2 ҳосил бўлганда иккала $1s^2$ -электронлар боғловчи орбиталга жойлашади (4.14-расм). Водород молекуласидаги иккита боғловчи орбитал $\sigma(1s)$ ва $\sigma(1s)$ фақат битта химиявий боғланишга мувофиқ келади, чунки боғланиш тартиби бирга teng:

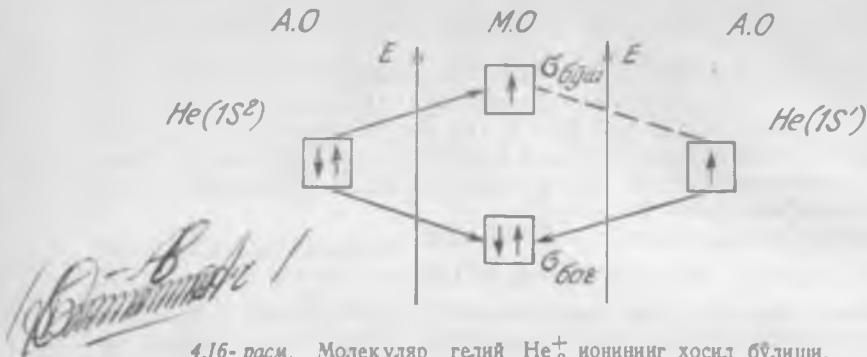
$$N = \frac{n_{\text{бөр}} - n_{\text{бөш}}}{2} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$



4.14-расм. Водород молекуласининг ҳосил булиши.



4.15-расм. Молекуляр водород ионининг ҳосил булиши.



4.16- расм. Молекуляр гелий He_2^+ ионининг ҳосил бўлиши.

Молекуляр водород иони ҳосил бўлиши.



Водороднинг 1s- орбиталидан ҳосил бўлган молекуляр орбитални $\sigma_{бөр} \cdot 1s'$ шаклида ифодалаймиз (4.15- расм).

Демак:



яъни, водород атомининг 1s- орбиталидан битта боғловчи орбитал ҳосил бўлади, чунки $N > 0$.

Молекуляр гелий иони ва молекуласининг ҳосил бўлиши. Молекуляр гелий ионида He_2^+ учта 1s электрон иштирок этади. Молекуляр гелий He_2^+ ионида битта боғловчи орбиталга иккита электрон, битта бушаштирувчи орбиталга битта электрон жойлашади (4.16- расм). Демак, $\text{He}(1s^2) + \text{He}^+(1s') \rightarrow \text{He}_2^+[(\sigma_{бөр} \cdot 1s)^2 \cdot (\sigma_{бӯш} \cdot 1s)^1]$.

Боғланиш тартиби $N > 0$ бўлади. Шунинг учун ҳақиқатда молекуляр гелий He_2^+ иони мавжуддир.

Гелий молекуласида — He_2 , эса битта боғловчи ва битта бўшаштирувчи орбиталларга гелий атомидаги иккитадан электронлар бориб жой-



Бу ерда боғланиш тартиби нолга teng бўлганлиги учун гелий молекуласи He_2 мавжуд эмас. Чунки электронлар билан тўлган бўшаштирувчи орбитал, боғловчи орбитал таъсирини йўқ қилиб юборади.

Даврий системанинг иккинчи давр элементларининг молекулаларини ҳосил бўлишини тушунтиришда, атомларнинг биринчи қаватидаги электронлари химиявий боғланиш ҳосил бўлишида иштирок этмайди деб фараз қиласиз. У ҳолда атомдаги p -электронларнинг магнит квант сонлари $\lambda=0$ ва $\lambda=1$ бўла олиши сабабли бу электронлар молекулада - ва p - орбиталларга жойлашиши мумкин. Яъни:

$$\begin{array}{ll} \lambda = 0 & \sigma = 2 \\ \lambda = \pm 1 & \pi = 4 \end{array}$$

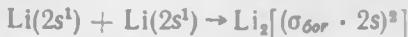
булади.

Бу ерда ҳам электронларнинг тақснланишида Паули принципи, Гунд ва Клечковский қоидалари роя қилинади, яъни энергиянинг минимумга итилиш принципи ўз кучини сақлади. Юқорида келтирилган муроҷазаларни мисолларда кўриб чиқамиз.

Литий молекуласи Li_2 нинг икки Li атомидан



молекуляр орбитал ҳосил бўлишида литий атомларининг икки электрони иштирок этиб боғланиши юзага келтиради:



Боғланиш тартиби:

$$N = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Демак, литий молекуласи Li_2 мавжуд.

Бериллий атомларининг бир- бирига таъсирида $2s^2$ электронлар боғланишида иштирок этади:



Бериллий молекуласи ҳосил бўлишида битта $\sigma_{\text{бор}}$ ва битта $\sigma_{\text{бор}}$ орбиталлар электронлар билан тўлади.

Боғланиш тартиби:

$$N = \frac{2 - 2}{2} = 0 \text{ га тенг бўлади.}$$

Демак, бериллий молекуласида боғловчи орбиталлар таъсирини бушаштирувчи орбиталлар йўқ қилиб юборади. Натижада боғланиш ҳосил бўлмайди. Ҳақиқатдан ҳам бериллий молекуласи мавжуд эмас.

Бор молекуласи ҳосил бўлишида атомлардаги $2s^2$ ва $2p^1$ электронлар молекуляр орбитал ҳосил қилишида иштирок этади:



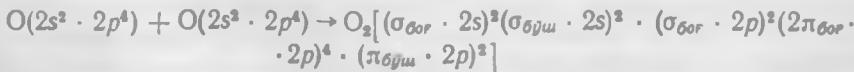
Боғланиш тартиби:

$$N = \frac{6 - 0}{2} = 3 \text{ га тенг бўлади.}$$

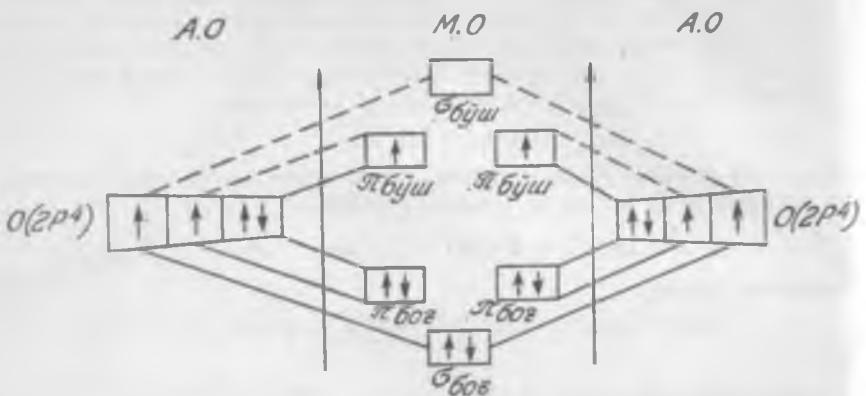
Демак, иккита бор атомларининг бир- бирига таъсири натижасида молекула ҳосил бўлади. Ҳақиқатан ҳам бор молекуласи мавжудлиги тажрибада тасдиқланган.

Кислород молекуласининг ҳосил бўлишида атомларнинг $2s^2 2p^4$ электронларни иштирок этади (4.17- расм).

Демак:



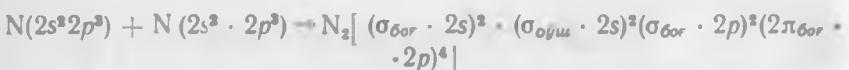
Боғланиш тартиби: $N = \frac{8 - 4}{2} = 2$ бўлади.



4.17-расм. Кислород молекуласининг ҳосил бўлиши.

Кислород молекуласининг лўбуш орбиталида фақат иккита электрон бор, ваҳоланки бу орбиталда 4 та электрон ҳам бўлиши мумкин эди. Шу сабабли Гунд қоидасига биноан иккита лўбуш $2p$ -электрон параллел спинларга эга бўлиши керак. Бу ҳол Паули принципига зид эмас. Чунки электронлардан бирининг магнит квант сони $\lambda = -1$ ва иккинчисиники $\lambda = +1$ дир. Шундай қилиб, молекуляр орбиталлар усули кислород молекуласида иккита ток электрон борлигини назарий равишда изоҳлаб берди. Шунинг учун кислород қаттиқ ҳолатда магнитга тортилади. Кўпгина ҳолларда атомларни бир-бирига таъсир этиши туфайли боғланиш вужудга келишида иштирок этаётган орбиталларнинг табиатига қараб ҳосил бўлган молекулалар ўхшашликларини характерлаш мумкин.

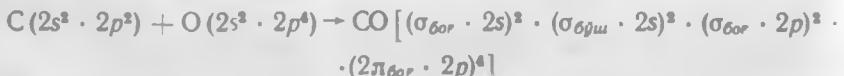
Масалан: азот молекуласи ҳосил бўлишида атомнинг $2s^2 2p^3$ электронлари иштирок этади:



Азот молекуласида боғланиш тартиби учга тенг:

$$N = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

Демак, азот молекуласи мавжуд ва у ниҳоятда мустаҳкамдир. Лекин углерод (II)-оксидининг ҳосил бўлишида углерод атомининг $2s^2 \cdot 2p^2$ электронлари, кислород атомнинг $2s^2 \cdot 2p^4$ электронлари молекула ҳосил қилишида иштирок этади:



Углерод (II)-оксид молекуласи ҳосил бұлишида боғланиш тартиби

$$N = \frac{8 - 2}{2} = 3 \text{ га тенг.}$$

Агар азот молекуласи ҳосил бұлишидаги тенглама билан углерод (II)-оксид молекуласи ҳосил бұлишидаги тенгламани солиштирсак, қар иккала тенгламада ҳосил бұлған боғловчи ва бүшаштырувчи орбиталларда жойлашган электронлар үхашаш бүлгандырылған. Азот молекуласи билан углерод (II)-оксид молекуласи химиявий хоссалари жиҳатидан ҳам бир-бирига үхашады.

Молекуляр орбиталлар усулы ёрдамида янада мураккаб молекулаларнинг тузилишини түгри талқын қилиш мүмкін.

Мураккаб моддаларда химиявий боғланишнинг бир неча турларни учратишимиз мүмкін.

Масалан: мис (II)-сульфат тузи кристаллгидрат бүлгани учун таркибида беш молекула сув сақланған бўлади, яъни $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ёки $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кўринищда ёзиш мүмкін. Бу туз қўйидаги ионларга диссоциланади:



Демак, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ иони билан SO_4^{-2} иони орасида ионли боғланиш мавжуд бўлса, Cu^{+2} иони билан туртта сув молекуласи орасида донор-акцептор боғланиш мавжуд. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ билан бир молекула сув орасида эса водород боғланишлар борлигини кузатиш мүмкін. Бу модда таркибиға кирган водород билан кислород орасида эса қутбли ковалент боғланиш, олтингугурт атоми билан кислород атомлари орасида эса, қутб сиз ковалент боғланиш бор.

4.12. ДИПОЛ МОМЕНТИ

Қутбланган молекулалардаги атомлар орасида электр зарядлари баравар тақсимланмаганлиги сабабли молекула симметрик бўлмайди, манфий ва мусбат зарядларнинг марказлари бир нуқтага тўғри келмайди. Манфий ҳамда мусбат зарядларнинг миқдори тенг бўлиб, марказлари бир нуқтада бўлмаган ҳар қандай система дипол деб аталади. Шу сабабдан қутбли молекулалар ҳам дипол бўлади.

Қутбланган молекулада қутблар бир-биридан қанча узоқ бўлса қутбланмаганлик шунча ортиқ бўлади. Қутблар орасидаги масофа дипол узунлиги деб аталади. Дипол узунлигининг зарядга кўпайтмаси дипол моменти дейилади.

$$\mu_{\text{дип}} = e \cdot l,$$

бу ерда: $\mu_{\text{дип}}$ — дипол моменти; e — заряд, электростатик бирлик; l — дипол узунлиги, см.

Қутбланмаган молекулаларда $l = 0$ бўлса, дипол моменти $\mu_{\text{дип}} = 0$ бўлади. Бирималарда дипол моменти ортган сари улар ион боғланишили бирималарга яқинлашади.

Қүйидаги жадвалда баъзи бирималарнинг дипол моменти кўрсатилган:

Кутбланган молекулалар	Дипол моменти	Кутбланмаган молекулалар	Дипол моменти
H_2O	$1,84 \cdot 10^{-18}$	CO_2	0
SO_3	$1,60 \cdot 10^{-18}$	CS_2	0
NH_3	$1,46 \cdot 10^{-19}$	N_2	0
H_2S	$1,1 \cdot 10^{-18}$	H_2	0
HCl	$1,03 \cdot 10^{-18}$	O_2	0
HB_4	$0,79 \cdot 10^{-19}$		
HJ	$0,38 \cdot 10^{-18}$		

Дипол моменти вектор катталиkdir. Агар молекулада бир қанча қутбли боғланиш бўлса, у ҳолда молекуланинг умумий диполи алоҳида олинган боғланишлар диполларнинг йигиндисига тенг бўлади.

Молекулаларро таъсир кучи. Ҳозирги вақтда молекулални бирималар, қаттиқ, суюқ ва газ ҳолдаги моддалар тузилишини ва ҳосил бўлишини ковалент, ион ва металл боғланиш нуқтани назаридан юқори тушунтириш қийин бўлиб қолди.

Бунга мисол тариқасида инерт газларни кўрсатиш мумкин.

Бу элементларнинг атомлари сферик симметрияга эга бўлганлиги учун юқорида айтилган химиявий боғланишларни ҳосил қила олмайди. Абсолют ноль температура атрофида инерт газлар суюқ ёки қаттиқ ҳолатга ўтказилганда атомларнинг бир-бираiga таъсир кучларини кузатиш мумкин. Бундай таъсир Ван-дер-Ваальс кучлари ва водород боғланиш ҳисобига вужудга келади.

4.13. ВАН-ДЕР-ВААЛЬС КУЧИННИГ ТАБИАТИ

Қаттиқ, суюқ ва газ ҳолатдаги фазада зарядланмаган атом ва молекулалар орасида ҳосил бўладиган тортишиш кучини оддий валент боғланиш тушунчаси асосида тушунтириб бўлмайди. Бундай кучлар мавжудлигини қўйидаги факторлар тасдиқлайди:

а) оддий газларнинг идеал эмаслиги. Газларнинг идеал ҳолати Менделеев-Клапейрон тенгламаси билан ифодаланади:

$$PV = PT$$

бу ерда V — моляр ҳажм, P — босим, T — абсолют температура, R — газ доимийлиги.

Идеал бўлмаган газларда ўзаро тортишиш кучи таъсир кўрсатади. Шуннинг учун юқоридаги тенгламага ўзгартириш коэффициенти киритилди.

$$(P + P_1)(V - \sigma) = RT.$$

бу ерда V — моляр ҳажм, σ — молекулаларнинг ҳажмларини ва маълум масофадаги бир-бirlарни билан итарилиш кучини ҳисобга оладиган ўз-

гартириш коэффициенти, P_1 — ички босим ҳосил бўлишидаги молекуларнинг ўзаро тортишувини ҳисобга оладиган коэффициент. Бу коэффициентни биринчи бўлиб 1873 йилда Ван-дер-Ваальс киритган.

б) Жоуль — Томсон эффицити.

Газ ғовак тўсиқдан ўтганда ўз ҳажмини кенгайтирса, бунинг ҳисобига температура пасаяди. Бу ҳодисани молекуларнинг ҳажми кенгайниши ва тортишиш кучининг камайниши билан изоҳлаш мумкин.

в) Оддий валент боғланиш ҳосил қила олмайдиган инерт газлар тортишиш кучи ҳисобига энергия ажратиб чиқариши, суюқ ва қаттиқ фаза ҳосил қилиб конденсатланиши мумкин.

Ван-дер-Ваальс кучлари қўйидаги хоссаларга эга:

а) Ван-дер-Ваальс кучлари оддий валент боғланишдан кучсиз. Масалан: хлор молекуласининг атомларга ажратиш энергияси (яъни ковалент боғланиш энергияси) $-2,43 \cdot 10^5$ Ж/мольга, кристалл ҳолдаги хлорнинг сублимацияланиш (тўғридан-тўғри суюқланмасдан буғ ҳолатга ўтиши) энергияси $-2,52 \cdot 10^4$ Ж/мольга тенг.

б) Ван-дер-Ваальс кучлари оддий валент боғланишга ўхшаб тўйинувчанлик намоён қила олмайди.

Демак, иккита А ва В атомлари орасидаги тортишиш кучи бошқа атомларнинг бўлишига боғлиқ эмас. Масалан, А, В, С атомларнинг таъсир этиш энергиясини, А ва В атомлар таъсир этиш энергиясига АС ва ВС атомларнинг таъсир этиш энергиясини қўшиб ҳисоблаш мумкин.

Ван-дер-Ваальс кучларининг ҳосил бўлиш сабабларини қўйидагича тушунтириш мумкин.

Биринчидан, бунинг сабаби молекулада дипол моментининг бўлишидир. Бу ҳолатда иккита диполнинг оддий электростатик тортишнини натижасида учинчи кучсиэроқ бўлган таъсир кучи ҳосил бўлади.

Бу ҳодисани 1912 йили В. Кеез қўйидагича изоҳлаб берди: иккита бир хил зарядланган қутбли молекулалар диполлар билан итаришади, ҳар хил зарядланган қутбли молекулалар эса тортишади. Яъни, иккала молекула турли зарядли қутблари билан ориентациялашга ҳаракат қиласи. Бундай ҳолатда бир-бirlари билан узоқда турган қутбланган молекулалар тортишиш кучи билан итариш кучини маълум миқдорда қоплайди. Шунинг ҳисобига молекулалар орасида доимий диполлар таъсирида қўшимча тортишиш кучи — ориентацион куч ҳосил бўлади, молекулалар яқинлашади, натижада бир-бирига тортила бошлайди.

Зарядларнинг бир-бирига таъсирини кўпгина ҳолларда энергия (яъни зарядларни бир-биридан батамом ажратиш учун сарф бўлган энергия) миқдори билан ифодалаш қабул қилинган. Бундай таъсир натижасида

ҳосил бўлган ўртача энергия миқдори $U_o = \frac{2\mu^4}{3r^6 \cdot KT}$ ёки $U_{o2} =$

$= \frac{2\mu^4 \cdot N_o}{3RT \cdot r}$ га тенг. Бу ерда μ — дипол моменти; r — диполлар мар-

Құйидаги жадвалда баъзи бирикмаларнинг дипол моменти күрсатилған:

Күтбланған молекулалар	Дипол моменти	Күтбланмаган молекулалар	Дипол моменти
H_2O	$1,84 \cdot 10^{-18}$	CO_2	0
SO_3	$1,60 \cdot 10^{-18}$	CS_2	0
NH_3	$1,46 \cdot 10^{-18}$	N_2	0
H_2S	$1,1 \cdot 10^{-18}$	H_2	0
HCl	$1,03 \cdot 10^{-18}$	O_2	0
HBr	$0,79 \cdot 10^{-18}$		
HJ	$0,38 \cdot 10^{-18}$		

Дипол моменти вектор күтталиқдир. Агар молекулада бир қанча қутбли боғланиш бўлса, у ҳолда молекуланинг умумий диполи алоҳида олинган боғланишлар диполларнинг йиғиндинсига тенг бўлади.

Молекулаларро таъсир кучи. Ҳозирги вақтда молекулали бирикмалар, қаттиқ, суюқ ва газ ҳолдаги моддалар тузилишини ва ҳосил бўлишини ковалент, ион ва металл боғланиш нуқтаи назаридан юқори тушунтириш қийин бўлиб қолди.

Бунга мисол тариқасида инерт газларни күрсатиш мумкин.

Бу элементларнинг атомлари сферик симметрияга эга бўлганлиги учун юқорида айтилган химиявий боғланишларни ҳосил қила олмайди. Абсолют ноль температура атрофида инерт газлар суюқ ёки қаттиқ ҳолатга утказилганда атомларнинг бир-бирига таъсир кучларини кузатиш мумкин. Бундай таъсир Ван-дер-Ваальс кучлари ва водород боғланиш ҳисобига вужудга келади.

4.13. ВАН-ДЕР-ВААЛЬС КУЧИННИГ ТАБИАТИ

Қаттиқ, суюқ ва газ ҳолатдаги фазада зарядланмаган атом ва молекулалар орасида ҳосил бўладиган тортишиш кучини оддий валент боғланиш тушунчаси асосида тушунтириб бўлмайди. Бундай кучлар мавжудлигини құйидаги факторлар тасдиқланади:

а) оддий газларнинг идеал әмаслиги. Газларнинг идеал ҳолати Менделеев-Клапейрон тенгламаси билан ифодаланади:

$$PV = PT$$

бу ерда V — моляр ҳажм, P — босим, T — абсолют температура, R — газ доимийлиги.

Идеал бўлмаган газларда үзаро тортишиш кучи таъсир күрсатади. Шуннинг учун юқоридаги тенгламага үзгартериш коэффициенти киритилди.

$$(P + P_1)(V - \sigma) = RT.$$

бу ерда V — моляр ҳажм, σ — молекулаларнинг ҳажмларини ва маълум масофадаги бир-бирлари билан итарилиш кучини ҳисобга оладиган үз-

гартириш коэффициенти, P_1 — ички босим ҳосил бўлишидаги молекулаларнинг ўзаро тортишувини ҳисобга оладиган коэффициент. Бу коэффициентни биринчи бўлиб 1873 йилда Ван-дер-Ваальс киритган.

б) Жоуль — Томсон эффицити.

Газ ғовак тўсиқдан ўтганда ўз ҳажмини кенгайтирса, бунинг ҳисобига температура пасаяди. Бу ҳодисани молекулаларнинг ҳажми кенгайиши ва тортишиш кучининг камайиши билан изоҳлаш мумкин.

в) Оддий валент боғланиш ҳосил қила олмайдиган инерт газлар тортишиш кучи ҳисобига энергия ажратиб чиқариши, суюқ ва қаттиқ фаза ҳосил қилиб конденсаланиши мумкин.

Ван-дер-Ваальс кучлари қўйидаги хоссаларга эга:

а) Ван-дер-Ваальс кучлари оддий валент боғланишдан кучсиз. Масалан: хлор молекуласининг атомларга ажралиш энергияси (яъни ковалент боғланиш энергияси) $-2,43 \cdot 10^5$ Ж/мольга, кристалл ҳолдаги хлорнинг сублимацияланиш (тўғридан-тўғри суюқланмасдан буғ ҳолатга ўтиши) энергияси $-2,52 \cdot 10^4$ Ж/мольга тенг.

б) Ван-дер-Ваальс кучлари оддий валент боғланишга ўхшаб тўйинувчанлик намоён қила олмайди.

Демак, иккита А ва В атомлари орасидаги тортишиш кучи бошқа атомларнинг бўлишига боғлиқ эмас. Масалан, А, В, С атомларнинг таъсир этиш энергиясини, А ва В атомлар таъсир этиш энергиясига АС ва ВС атомларнинг таъсир этиш энергиясини қўшиб ҳисоблаш мумкин.

Ван-дер-Ваальс кучларининг ҳосил бўлиш сабабларини қўйидагича тушунтириш мумкин.

Биринчидан, бунинг сабаби молекулада дипол моментининг бўлишидир. Бу ҳолатда иккита диполнинг оддий электростатик тортишиши натижасида учинчи кучсизроқ бўлган таъсир кучи ҳосил бўлади.

Бу ҳодисани 1912 йили В. Кеез қўйидагича изоҳлаб берди: иккита бир хил зарядланган қутбли молекулалар диполлар билан итаришади, ҳар хил зарядланган қутбли молекулалар эса тортишади. Яъни, иккала молекула турли зарядли қутблари билан ориентациялашга ҳаракат қиласи. Бундай ҳолатда бир-бirlари билан узоқда турган қутбланган молекулалар тортишиш кучи билан итариш кучини маълум миқдорда қоплайди. Шунинг ҳисобига молекулалар орасида доимий диполлар таъсирида қўшимча тортишиш кучи — ориентацион куч ҳосил бўлади, молекулалар яқинлашади, натижада бир-бирига тортила бошлайди.

Зарядларнинг бир-бирига таъсирини кўпгина ҳолларда энергия (яъни зарядларни бир-биридан батамом ажратиш учун сарф бўлган энергия) миқдори билан ифодалаш қабул қилинган. Бундай таъсир натижасида

ҳосил бўлган ўртача энергия миқдори $U_o = \frac{2\mu^4}{3r^6 \cdot KT}$ ёки $U_{o2} =$

$= \frac{2\mu^4 \cdot N_o}{3RT \cdot r}$ га тенг. Бу ерда μ — дипол моменти; r — диполлар мар-

кази орасидаги масоға: K — Больцман доимийлиги ($1.380 \cdot 10^{-16}$ эрг/гр.), T — абсолют температура.

Бу тенгламадан күриниб турибдики, ориентацион эфект иссиқлик энергияси үзгаришининг тескари қиймати бўлгани учун абсолют температурага тескари пропорционалдир.

Иккинчидан, Ван-дер-Ваальс кучлари ҳосил бўлишига сабаб, молекулаларни ўраб турган индукцион диполлар билан молекулаларнинг қутбланиши орасида таъсир кучи бўлишидир. Агар молекула дипол моментига ёки зарядга эга бўлса, у ҳолда қушни молекулани силжитишга ҳаракат қиласди, шу таъсир ҳисобига доимий ҳосил қилинган диполлар ўртасида тортишиш вужудга келади. Бир вақтнинг ўзида қўшни молекулаларнинг қутблари таъсирида ҳар қайси молекулалар деформацияси ҳам вужудга келади. Бу деформация натижасида вужудга келган диполларнинг бир-бирига таъсири ҳисобига ҳосил бўлган куч индукцион куч дейилади ва у молекулаларнинг ўзаро тортишувига олиб келади. Бу кучларнинг ориентацияланиши молекулалараро таъсир кучининг ортишига боғлиқ бўлади. Демак, молекулаларнинг қутбланиши икки эфект натижасидир, яъни: қутбланиш+ориентацияланиш+деформацияланиш. Зарядланган молекула қўшни молекуланинг дипол моментини $\frac{1}{r^6}$ га пропорционал индукциялади. Бу ерда r — молекулалар орасидаги масофа. У ҳолда зарядланган молекула билан индукцион дипол орасидаги таъсир энергияси $\frac{1}{r^6}$ га пропорционал бўлади.

Диполланган молекуланинг қўшни молекула дипол моментини индукциялаши $\frac{1}{r^3}$ га пропорционалдир. Шунинг учун дипол энергиясининг индукцион диполга таъсири $\frac{1}{r^6}$ га ўзгаради.

Қутбланган молекула билан дипол таъсири натижасида қушни молекулалар индукцияланганда ҳосил бўлган қўшимча энергия *Дебай энергияси ёки индукцион таъсир энергияси* деб аталади. Агар молекуланинг дипол моменти — μ бўлса, молекулалар орасидаги масофа r — бўлса, қутбланиш α - бўлади. У ҳолда Дебай энергияси (ёки индукцион энергия) куйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$U_{\text{инд}} = \frac{2\alpha \cdot \mu^2}{r^6}$$

Қутбланган ва қутбланмаган молекулалар таъсирида ҳосил бўлган энергиянинг Дебай энергиясидан фарқи шуки, биринчи навбатда қутбланмаган молекулада индукцион дипол ҳосил бўлади, бу дипол қутбланган молекула диполларига таъсир кўрсатади.

Бу икки фактор Ван-дер-Ваальс кучларини характерлашда катта роль ўйнашига қарамай H_2 , Cl_2 , N_2 , CH_4 ва бошқа мoddалар қаттиқ ёки суюқ ҳолатда бўлиши сабабини изоҳлаб беролмайди.

Шунинг учун атомлар билан қутбланмаган молекулалар тортишиш кучи ва қутбланган молекулалар таъсири натижасида

сил бўлган қўшимча эффициентдан ташқари учинчи эффект бўниши керак. Бу эффициенти 1930 йили Лондон қўйидагича тушун-приб берди.

Атом-молекуляр тузилиш назариясига асосан ҳамма заррачалар абсолют ноль температурада ҳам маълум миқдорда энергияга эга бўлади. Бу энергиянинг булишини Гейзенбергнинг ноаниқлик принципи орқали тушунтириш мумкин. Акс ҳолда, энг қўйи нуқтада потенциал энергия миқдори, атом ва молекулалар жойлашган ўрни аниқ маълум булиши керак эди. Бу эса Гейзенбергнинг ноаниқлик принципига зид келади. Шунингдек электронлар ядрога нисбатан орбитал бўйлаб доимий ҳаракатда булиши, шунингдек ҳар қандай атомда мусбат ва манфий зарядларнинг маркази бир-бирига тугри келмаслиги ҳисобига дипол ҳосил бўлади. Бу диполнинг йўналиши тез ўзгаради. Бу ўзгариш миқдори катта сонли атомларда зарядларнинг йўналиши билан тенглашади, шунинг учун уларда дипол нолга teng бўлади. Агар бу ўзгаришни айни фурсатда суратга олинса, (масалан, гелий атомида) ядро атрофидаги электронларнинг носимметрик жойлашганини кўрамиз. Бундай жойлашиш қисқа вақт ичидаги ҳосил бўлган диполнинг таъсиридандир. Бундай дипол иккинчи атомда ҳам содир бўлади ва диполлар ўз навбатида бир-бирига худди Дебай эффицити ёки индукцион эффицит каби таъсир кўрсатади. Бу эса системанинг энергияси камайишига олиб келади. Бу таъсир жуда кучсиз булиб уни дисперсион энергия ёки Лондон энергияси деб аталади ва унинг миқдори қўйидаги формуладан аниқланади:

$$U_{dis} = \frac{-3h \cdot v_0 \cdot \alpha^2}{4r^6}$$

Бу ерда hv — ҳар қайси молекула ёки атомнинг абсолют температурадаги энергияси.

Абсолют ноль температурадаги энергия hv тахминан атомнинг ионланиш энергияси i га teng. У ҳолда юқоридаги тенглама қўйидагидек кўринишга эга бўлади:

$$U_{dis} = \frac{-3I \cdot \alpha^2}{4r^6}$$

Юқорида келтирилган тенгламалардан манфий ишорали атомлар ва молекулаларни бир-биридан ажратиш учун маълум миқдорда энергия сарф қилиш кераклиги кўриниб турибди. Тенгламалар таъсирланиш энергиясини ифодалайди. Таъсир кучини ҳисоблаб топиш учун тенгламани «/» га нисбатан дифференциаллаш керак.

Шундай қилиб, юқорида келтирилган учта фактор ёрдамида Ван-дер-Ваальс кучини ҳисоблаб топиш мумкин. 4.1-жадвалдан кўриниб турибдики, симметрик жойлашган атомлар ёки молекулаларда дисперсион куч мавжуд. Бу куч кам қутбланган молекула ёки атомларда юқори, кўп қутбланган молекула ёки атомларда эса бўлмайди. Кўп қутбланган молекула ёки атомлар-

кази орасидаги масофа: K — Больцман доимийлиги ($1,380 \cdot 10^{-16}$ эрг/гр.), T — абсолют температура.

Бу тенгламадан күрнинб турибдики, ориентацион эффект иссиқлик энергияси ўзгаришининг тескари қиймати бўлгани учун абсолют температурага тескари пропорционалдир.

Иккинчидан, Ван-дер-Ваальс кучлари ҳосил бўлишига сабаб, молекулаларни ўраб турган индукцион диполлар билан молекулаларнинг қутбланиши орасида таъсир кучи бўлишидир. Агар молекула дипол моментига ёки зарядга эга бўлса, у ҳолда қўшни молекулани силжитишга ҳаракат қиласди, шу таъсир ҳисобига доимий ҳосил қилинган диполлар ўртасида тортишиш вужудга келади. Бир вақтнинг ўзида қўшни молекулаларнинг қутблари таъсирида ҳар қайси молекулалар деформацияси ҳам вужудга келади. Бу деформация натижасида вужудга келган диполларнинг бир-бирига таъсири ҳисобига ҳосил бўлган куч индукцион куч дейилади ва у молекулаларнинг ўзаро тортишувига олиб келади. Бу кучларнинг ориентацияланиши молекулаларро таъсир кучининг ортишига боғлиқ бўлади. Демак, молекулаларнинг қутбланиши икки эффект натижасидир, яъни: қутбланиш-ориентацияланиш + деформацияланиш. Зарядланган молекула қўшни молекуланинг дипол моментини $\frac{1}{r^6}$ га пропорционал индукциялади. Бу ерда r — молекулалар орасидаги масофа. У ҳолда зарядланган молекула билан индукцион дипол орасидаги таъсир энергияси $\frac{1}{r^6}$ га пропорционал бўлади.

Диполланган молекуланинг қўшни молекула дипол моментини индукциялаши $\frac{1}{r^6}$ га пропорционалдир. Шунинг учун дипол энергиясининг индукцион диполга таъсири $\frac{1}{r^6}$ га ўзгаради.

Қутбланган молекула билан дипол таъсири натижасида қўшни молекулалар индукцияланганда ҳосил бўлган қўшимча энергия *Дебай энергияси* ёки *индукцион таъсир энергияси* деб аталади. Агар молекуланинг дипол моменти — μ бўлса, молекулалар орасидаги масофа r — бўлса, қутбланиш α - бўлади. У ҳолда Дебай энергияси (ёки индукцион энергия) қўйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$U_{ind} = \frac{2\alpha \cdot \mu^2}{r^6}$$

Қутбланган ва қутбланмаган молекулалар таъсирида ҳосил бўлган энергиянинг Дебай энергиясидан фарқи шуки, биринчи навбатда қутбланмаган молекулада индукцион дипол ҳосил бўлади, бу дипол қутбланган молекула диполларига таъсир кўрсатади.

Бу икки фактор Ван-дер-Ваальс кучларини характерлашда катта роль ўйнашига қарамай H_2 , Cl_2 , N_2 , CH_4 ва бошқа моддалар қаттиқ ёки суюқ ҳолатда бўлиши сабабини изоҳлаб беролмайди.

Шунинг учун атомлар билан қутбланмаган молекулалар тортишиш кучи ва қутбланган молекулалар таъсири натижасида

хосил бўлган қўшимча эфектидан ташқари учинчи эффект бўлиши керак. Бу эффектни 1930 йили Лондон қўйидагида тушунтириб берди.

Атом-молекуляр тузилиш назариясига асосан ҳамма заррачалар абсолют ноль температурада ҳам маълум миқдорда энергияга эга бўлади. Бу энергиянинг бўлишини Гейзенбергнинг ноаниқлик принципи орқали тушунтириш мумкин. Акс ҳолда, энг қўйи нуқтада потенциал энергия миқдори, атом ва молекулалар жойлашган ўрини аниқ маълум бўлиши керак эди. Бу эса Гейзенбергнинг ноаниқлик принципига зид келади. Шунингдек электронлар ядрога нисбога орбитал бўйлаб доимий ҳаракатда бўлиши, шунингдек ҳар қандай атомда мусбат ва манғий зарядларнинг маркази бир-бирига тўғри келмаслиги ҳисобига дипол ҳосил бўлади. Бу диполнинг йўналиши тез ўзгаради. Бу ўзгариш миқдори катта сонли атомларда зарядларнинг йўналиши билан тенглашади, шунинг учун уларда дипол нолга teng бўлади. Агар бу ўзгаришини айни фурсатда суратга олинса, (масалан, гелий атомида) ядро атрофидаги электронларнинг носимметрик жойлашганини кўрамиз. Бундай жойлашиш қисқа вақт ичидаги ҳосил бўлган диполнинг таъсиридандир. Бундай дипол иккичи атомда ҳам содир бўлади ва диполлар ўз навбатида бир-бирига худди Дебай эфекти ёки индукцион эфект каби таъсир кўрсатади. Бу эса системанинг энергияси камайишига олиб келади. Бу таъсир жуда кучсиз бўлиб уни дисперсион энергия ёки Лондон энергияси деб аталади ва унинг миқдори қўйидаги формуладан аниқланади:

$$U_{dis} = \frac{-3h \cdot v_0 \cdot \alpha^3}{4r^8}$$

Бу ерда $h\nu$ — ҳар қайси молекула ёки атомнинг абсолют температурадаги энергияси.

Абсолют ноль температурадаги энергия $h\nu$ тахминан атомнинг ионланиш энергияси I га teng. У ҳолда юқоридаги тенглама қўйидагидек кўринишга эга бўлади:

$$U_{dis} = \frac{-3I \cdot \alpha^3}{4r^8}$$

Юқорида келтирилган тенгламалардан манғий ишорали атомлар ва молекулаларни бир-биридан ажратиш учун маълум миқдорда энергия сарф қилиш кераклиги кўриниб турибди. Тенгламалар таъсирланиш энергиясини ифодалайди. Таъсир кучини ҳисоблаб топиш учун тенгламани « r » га нисбатан дифференциаллаш керак.

Шундай қилиб, юқорида келтирилган учта фактор ёрдамида Ван-дер-Ваальс кучини ҳисоблаб топиш мумкин. 4.1-жадвалдан кўриниб турибдики, симметрик жойлашган атомлар ёки молекулаларда дисперсион куч мавжуд. Бу куч кам қутбланган молекула ёки атомларда юқори, кўп қутбланган молекула ёки атомларда эса бўлмайди. Кўп қутбланган молекула ёки атомлар-

да орнитацион әффектミニдори күп бұлады. Лекин индукцион әффект күзатылманды.

Агар юқоридаги тенгламалардаги үзгармас қийматларни бирлаштырасқ, молекулалараро тортишиш энергиясini ифодалайдын қуйидаги тенгламани ҳосил қиласмыз:

$$U_{top} = - \frac{h}{r^6}$$

Бу ерда

$$h = \frac{2\mu^4}{3KT} + 2\alpha \cdot \mu^2 + \frac{3\alpha^2 \cdot h \cdot v}{4}$$

Агар молекулалар орасыда масофа жуда кичик бұлса, итарилиш күчи ҳосил бұлады:

$$U_{atm} = \frac{m}{r^{12}}$$

Бу ерда m үзгармас итарилиш константаси. Итарилиш күчи молекулалараро масофа кичиклашған сари жуда тез ортиб боради. Ү қолда молекулалар орасыдаги умумий таъсир күчи қуйидагига тенг бұлады:

$$U = U_{top} + U_{atm}$$

Екінші

$$U = - \frac{h}{r^6} + \frac{m}{r^{12}}$$

4.1-жадаев

Турли типтеги молекула ва атомлардаги Ван-дер-Ваальс күчлары

Атомдық молекула	Дипол моменти $M \cdot 10^{10}$ вльст. см	Қутблалуучылык $\alpha \cdot 10^{36}$ см 6	Ионтаниш Энергиясы, $A \cdot \gamma_0 \cdot 10^{18} = J \cdot$ $\cdot 10^{11}$ эрг.	Ориентациялык ниш энергиясы $2\mu^4 \cdot d \cdot 10^{46}$ ($3,293K$) эрг. см 6	Індукцион энергия, $2\mu^2 \cdot d \cdot 10^{46}$ эрг. см 6	Дисперсиялык таъсир энергиясы, $\frac{2}{r^6} \cdot d^6 \cdot h \cdot \gamma_0 \cdot$ эрг. см 6
He	0	0,20	39,25	0	0	1,2
Ar	0	1,63	24,67	0	0	52
Xe	0	4,00	18,42	0	0	217
CO	0,12	1,99	22,91	0,0034	0,057	67,5
HCl	1,03	2,63	21,95	18,6	5,4	105
NH ₃	1,50	2,21	25,63	84	10,0	93
H ₂ O	1,84	1,48	28,84	190	10,0	47

4.14 ИОНЛАРНИНГ ҚУТБЛАНИШЫ

Бир-бирига қарама-қарши зарядланган ионларнинг таъсирини күриб чиқамыз. Бу таъсир натижасыда ионлар үзаро деформацияланады еки қутбланады. Турли зарядланган ионларнинг бир-бирига яқынлашиши натижасы

Сида электронтар ядрога нисбатан силжиши ҳисобига индукцион дипол моменти $\mu_{\text{инд}}$ ҳосил бўлади. Бундай ҳолатда катион анионга кучли таъсир курсатади. Анион майдони билан электрон орбиталларининг ва мусбат зарядланган катион майдоннинг бир вактнинг ўзида ядро билан итарилиши, деформацияланишга олиб келади. Бир вактнинг ўзида худди шундай анион катионга таъсир қиласи. Катионнинг радиуси кичик бўлгани учун деформацион эфект микдори озроқ бўлади.

Қутбланиш икки процесс билан: биринчидан — ионларнинг қутбланиши; иккинчидан — қутблаш хоссалари билан характерланади. У ҳолда индукцион дипол моменти ион зарядини дипол ўзунилигига кўпайтириб топлади:

$$\mu = l \cdot r \quad \text{ёки} \quad \mu = \alpha \cdot E,$$

бу ерда, E — кучланиш майдони,

α — қутбланиш.

Кулон қонунига мувофиқ кучланиш майдони қўйидаги тенглама билан аниқланади:

$$E = -\frac{\epsilon}{r^2},$$

у ҳолда,

$$l = \frac{\alpha \cdot \epsilon}{r^2}$$

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, ионларнинг қутбланиш бирлиги см^3 зарралар эгаллаган майдонни ифодалайди. Демак, тахминан қутбланиши $\alpha = r^3$ орқали ифодалаш мумкин. У ҳолда $r = 10^{-8}$ см бўлса, $\alpha \approx 10^{-24} \text{см}^3$ га тенг бўлади.

Бизга ионларнинг қутбланиши, уларнинг электрон тузилишига, зарядига ва радиусига боғлиқлиги, яъни ядро билан ташки қаватда жойлашган электронлар энг кам куч билан боғланганлиги маълум. Шунинг учун ионларнинг қутбланиши ташки қаватда жойлашган электронларнинг деформацияси, яъни ҳар қайси бир-бирига таъсиранаётган ионларнинг ташки қаватидаги электронларнинг ядрога нисбатан силжиши натижасида содир бўлади.

Агар ионлар бир хил зарядли ва радиуслари бир-бирига яқин бўлса, у ҳолда:

а) энг кам қутбланиш инерт газлар ионларида булиши мумкин;

б) қутбланиш ташки қаватда 18 та электрони бўлган ионларда энг катта қийматга эга бўлади;

в) қутбланиш d-орбиталларнинг электронлар билан тўлмаган ионларда ўртача қийматга эга бўлади. Қушимча группача элементлар ионларининг қутбланиши ортиб боради, чунки электрон қаватларининг ортиши ташки қаватдаги электронларнинг ядродан чиқиб кетишига олиб келади, бу эса ядронинг ички қаватдаги электронларга нисбатан таъсирин кучайтиради, натижада орбиталларнинг деформацияланиши ортади.

Агар элемент турли зарядлы ионлар ҳосил қылса, заряд ортиб бориши билан қутбланиш камайып боради, чунки, ион радиуси камайып боради. Баъзи ионларда, масалан, Mg^{+2} , Na^+ , Ne^0 , F^- , O^{2-} да қутбланиш ядро заряди камайиши билан ортиб боради, чунки бу элементларнинг электрон қаватлари бир хил, шунинг учун ядро заряди камайиши билан қутбланувчанлик ортиб боради.

Демак, ионнинг заряди қанча катта, радиуси қанча кичик ва электронлар орбиталларда мустақкам жойлашган бўлса, қутбланувчанлиги шунча юқори бўлади. Анионларнинг ўлчами катта, заряди кичик бўлганлиги, уларни катионга нисбатан қутблаш хоссаси характерли бўлмагани учун қутбланиш бир томонлама бўлади, деб қараш мумкин. Шундай қилиб, ионларнинг қутбланишини И. Фаянснинг тўртта қоидаси асосида тушунтириш мумкин:

а) катионнинг қутблаш хоссаси юқори бўлиши учун унинг радиуси у қадар катта бўлмаслиги, б) анион радиуси катта бўлиши, в) катион ва анион заряди катта қийматга эга бўлиши, г) катионнинг электрон конфигурацияси инерт газлар конфигурациясига ухшашиб бўлмаслиги керак, чунки бундай конфигурацияни катион минимал қутбланувчилик хоссасига эга бўлади. Икки томонлама ионларнинг қутбланиши кристалларни бузилишига олиб келади, яъни суюқланиш температураси пасайди. Температуранинг ортиши билан қутблаш хоссаси ҳам ортади, чунки температуранинг ортиши ионларнинг тебранишини кучайтиради. Ионларнинг бир-бирига яқинлашиши эса модданинг структурасинн узгартиришга, яъни полиморфизм ҳодисасига олиб келади.

4.15. ВОДОРОД БОГЛАНИШ

Водород кучли электроманфий элемент билан бирикса, у ҳолда қўшимча химиявий боғланиш ҳосил бўлади. Шунинг учун водороднинг координацион сони иккига тенг бўлади. Бундай ҳолатда водород атоми иккита заррacha орасида «куприк» ролини бажаради.

Ҳосил бўлган қўшимча боғланиш асосий ковалент боғланишдан бирмунча кучсиз бўлади. Чунки қўшимча боғланиш химиявий ва молекулаларо боғланишлар ўртасида содир бўлади. Бундай боғланишни водород боғланиш дейилади. Водород боғланиш 1880 йилда М. А. Ильинский ва Н. И. Бекетовлар томонидан аниқланган. Водород атомининг s -орбиталида битта электрони бор. Биринчи ковалент боғланиш ҳосил бўлиши билан s -орбитал тўйинади ва водород ўзгармас битта ковалент боғланиш ҳосил қиласди, чунки $2 s$ ва $2 p$ орбиталлар жуда катта энергияга эга бўлгани учун бунга иштирок эта олмайди. Шунга асосан иккинчи водород боғланиш алоҳида ўрин тутади. Водород боғланиш ҳосил бўлишида водород атомидан электронларнинг маълум даражада силжиши натижасида заррачаларнинг хоссалари кескин ўзгаради.

Бирикмаларда водород билан химиявий боғланишда иштирок этажетган элемент атомларининг ўлчамлари қанчалик кичик ва шу

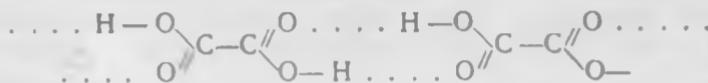
сабабли электрманфийлиги қанчалик юқори бұлса, водород бөгланиш шу қадар мустаҳкам бұлади. Шунинг учун водород фтор ва кислород билан анча күчли, хлор ва олтингүгүрт билан күчсизроқ бөгланиш ҳосил қиласы. Масалан, водород бөгланиш энергияси фақат атомларнинг электрманфийлиги ҳисобига юзага келганда құйидаги құйматларга тенг бўлади (водород бөгланиш нуқта орқали белгиланган)

$$\begin{array}{ll} \text{H} \dots \text{F} - 41840 \text{ Ж} & \text{H} \dots \text{N} - 8368 \text{ Ж} \\ \text{H} \dots \text{O} - 20920 \text{ Ж} & \text{H} \dots \text{S} - 7531 \text{ Ж} \end{array}$$

Водород бөгланиш энергияси назарий жиҳатдан ҳисобланган құйматидан бирмунча фарқ қиласы. Бунга сабаб шуки, водород бөгланиш ҳосил бўлишида электростатик таъсирлардан ташқари, водород бөгланишнинг донор-акцептор механизми (электронларнинг делокализацияланиши) содир бўлади. Шунинг учун водород бөгланиш ҳосил бўлишини ва йўқолишини электростатик таъсир орқали тушунтириб бўлмайди. Водород бөгланиш кучи дипол моменти миқдоридан бирмунча катта. Водород бөгланишнинг миқдори ва кучи оддий молекулалараро бөгланиш билан ковалент бөгланиш оралығидаги миқдорга тенг. Бундай бөгланиш молекулаларни ҳосил қилиш учун етарли бўлади. Водород бөгланиш осон узилиши ва тезда қайта ҳосил бўла олиши билан оддий ковалент бөгланишдан фарқ қиласы.

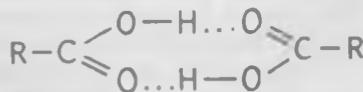
Қўйида водород бөгланишга мисоллар келтирилади:

1. KHF_2 кристалидаги ($\text{F}-\text{H}-\text{F}$)—аниони чизиқли группага эга бўлиб, водород атоми фтор атомлари ўртасига жойлашган.
2. Оксалат кислота кристалидаги водород бөгланишни қўйидаги механизм билан тушунтириш мумкин:



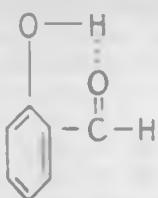
Бундай ҳолатда $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ орасидаги масофа кичик (0,25 нм) бўлса, водород эса кислород атомлари ўртасига симметрик жойлашмаган бўлади.

Қарбон кислоталарнинг димерларида водород бөгланиш бирмунча барқарордир, шунинг учун у суюқ ҳолатда ҳам сақланади:



3. Альдегидларда ички водород бөгланиш ҳосил бўлиши кузатилади. Лекин бөгланиш ҳосил қилишда иштирок этатетган фенол

таркибидаги водород альдегид таркибидаги кислород билан кучсиз болглангандир.



Ички водород боғланиш кўпгина органик бирималарда кузатилади. Кўпгина ҳолларда бундай боғланишни тебраниш хоссалари, яъни потенциал энергия ўзгаришини келтириб чиқаради.

5-БОБ. ХИМИЯВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА

Ҳаракат материянинг мавжуд формаси бўлиб, энергия моддалар ҳаракатининг ўлчови, бошқача қилиб айтганда, моддалар таркибидаги ҳаракатининг миқдор ва сифат жиҳатдан ўзгаришидир. Термодинамика иссиқлик энергияси билан бошқа хил энергиялар орасида бўладиган муносабатлар ҳақидаги таълимотдир. Термодинамика сузи грекча *therme* — иссиқлик ва *dinamis* — куч сўзларидан олинган бўлиб, унинг маъноси иссиқлик билан боғлиқ бўлган кучлар тўғрисидаги фанни англатади. Термодинамиканинг вазифаси турли системаларнинг хоссалари ва уларда бўлаётган процессларни ўрганишдан иборат. Химиявий термодинамика умумий термодинамиканинг бир қисми бўлиб, термодинамика қонуни ва қондаларини химиявий процессларга қўлланилишини текширади. Шунга кўра, умумий термодинамиканинг баъзи қонда, тушунча ва номланишларини қисқача эслатиб ўтамиз.

Умумий термодинамика уч бўлнимдан иборат бўлиб, биринчи бўлум қонунини бошқа бўлнимнинг қонунидан келтириб чиқариб бўлмайди. Шунга кўра ҳар қайси бўлум алоҳида қонун деб аталади: Шундай қилиб, термодинамика учта: биринчи, иккинчи ва учинчи қонунлардан иборат. Ҳар қайси қонуннинг ўзига хос постулати бўлганлигидан баъзан бу бўлимлар тўғридан-тўғри 1, 2, 3- постулатлар деб ҳам аталади.

Биринчи қонун 1842 йил Р. Мейер томонидан, иккинчи қонун биринчидан олдин 1824 йилда С. Карно ва учинчи қонун эса 1912 йилда Нернст томонидан кашф этилган ва таърифланган. Табиатда кўп учрайдиган эриш, совиш, исиш, оксидланиш-кайтарилиш, кристалланиш, конденсацияланниш, гальваник процессларнинг термодинамика қонунлари асосида талқии қилиниши мақсадга мувофиқ бўлади. Умумий термодинамикани ўрганишдан аввал шу бўлимда кенг қулланадиган система деб аталувчи тушунча билан

танишайлик. Ташқи мұхитдан амалда ёки фикран ажратиб олинған ва бир-бирига таъсир этиб турадын моддалар гурухы система деб аталади. Бирор асбобда, чунончы, колбада, пробиркада, совитгич машиналарда, ректификацион колонкаларда, атом реакторларда бұлаётган турли химиявий ҳамда физик жараёнлар үзіга хос мустақил турли системалар ҳисобланады. Системаниң физик ва химиявий хоссалари түплами шу системаниң қолати деб аталади. Бу хоссалардан бирортасыннинг үзгариши бошқаларнинг ҳам үзгаришига сабаб бұлади, чунки улар турли қонунлар асосида үзаро болғанған бұлади. Термодинамика моддalarнинг хоссаларини энергетик жиҳатдан тавсифлайды. Унинг биринчи қонуни энергиянинг сақланиш ва бир турдан иккінчи турға айланиш қонуниннинг хусусий күрниши булып, энергия хиллари орасида сифат ва миқдорий мұносабаттар борлыгини күрсатади. Термодинамиканың биринчи қонунига мұвоғиқ алоҳида олинған системада энергиянинг умумий миқдори үзгармайды, энергия йүқолиб кетмайды ва йүқдан бор бұлмайды. Бу қонунни Р. Мейердан олдин биринчи марта 1748 йилда М. В. Ломоносов баён этганды. XIX асрнинг үрталарда механик ишнинг иссиқлик ва иссиқликнинг механик ишга айланиши устида олиб борылған жуда аниқ тәжрибалар ва уларнинг натижалари ҳамда ундан кейинги текширишлар механик энергия иссиқликка айланиши мүмкінлігінің күрсатады. 1847 йилда Гельмгольц «Энергиянинг сақланиш принципі»ны умумий тарзда қуидаги таърифлайды: алоҳида олинған (ажратылған) системаниң умумий энергиясы үзгармас қийматтаға әзге бұлади. У йүқдан бор бұлмайды ва йүқолиб ҳам кетмайды. Термодинамиканың бу қонунига биноан, йүқдан энергия олиб агадый ишлайдын машина (абадий двигатель) қуриб булмайды. Шу вақтгача термодинамиканың биринчи қонунига зид келадын бирорта ҳам мисол учрамаган.

Энергия йүқолмайды ва йүқдан бор бұлмайды. Агар бирор процесс давомида энергиянин бир түрі йүқолса, унинг үрнига эквивалент миқдорда бошқа бир түри пайдо бұллади. Бу қонуннинг математик ифодасы қуидаги күрнишда ўзилади.

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

Бунда: ΔU — системаниң ички энергиясы, Q — системага берилған иссиқлик миқдори, P — системаниң босими, ΔV — система ҳажминин үзгариши, $P \cdot \Delta V = A$ бұлғанлығи учун, $\Delta U = Q - A$ күрнишида ҳам ёзиш мүмкін.

Хар қандай жисм маълум энергия миқдорига әгадир. Жисмде бұлған барча энергия жисмнинг умумий энергиясы дейилади. Жисмнинг умумий энергиясы химиявий термодинамикада системаниң ички энергиясы деб аталади. Системаниң ички энергиясы — ундаги молекулаларнинг үзаро тортилиш ва итарилиш, илгарланма ва айланма ҳаракат, молекула ичіда атом ва атомлар группасыннинг тебраниш, атомларда электронларнинг айланиш, атом ядросида бұлған ва ҳоказо энергиялар йиғиндисига тең.

Ички энергия система ҳолатини билдиради. Системанинг ички энергияси моддаларнинг хилига, уларнинг миқдорига, босим, температура ва ҳажмга боғлиқ. Жисмдаги ички энергиянинг абсолют миқдорини үлчаб бўлмайди; масалан, биз кислород ёки водород молекуласи ички энергиясининг умумий миқдорини била олмаймиз, чунки модда ҳар қанча ўзгармасин, у энергиясиз була олмайди. Шунинг учун амалда жисмнинг ҳолати ўзгарган вақтда ички энергиянинг камайиш ва кўпайиншинингина аниқлаймиз. Масалан, 2 ҳажм водород билан 1 ҳажм кислород аралашмасининг ички энергиясини U_1 билан ифодалайлик. Аравашманн электр учқуни ёрдамида портлатиб, сув буғи ҳосил қиласлийлик. Унинг ички энергиясини U_2 билан ифодалаймиз. Аравашма портлагач, система ички энергия U_1 дан U_2 га ўзгариши: $\Delta U = U_2 - U_1$. Бунда: ΔU — ички энергиянинг ўзгариши; унинг қиймати фақат U_1 ва U_2 ларга, яъни системанинг дастлабкни ва охирги ҳолатига боғлиқ, аммо система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга қай усуlda ўтганлигига боғлиқ эмас.

Маълумки, химиявий системалардаги ҳар қандай энергетик ўзгаришлар энергиянинг сақланиш қонунига мувофиқ бўлади. Энергиянинг сақланиш қонунига асосан:

$$Q = \Delta U + A \quad 5.1$$

Агар босим доимий ($P=\text{const}$) бўлса, ҳажмнинг ўзгариши ҳисобига иш бажарилади ва шунга кўра:

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

бўлади, бунда ΔV — система ҳажмининг ўзгариши $A = P\Delta V$ бўлган учун (!) тенгламани қўйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$Q_p = \Delta U - P\Delta V$$

бунда: Q_p — реакциянинг ўзгармас босимдаги иссиқлик эфекти, бундан

$$\Delta U = U_2 - U_1 \text{ ва } \Delta V = V_2 - V_1$$

Шунга асосан:

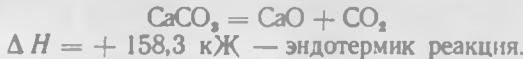
$$\begin{aligned} Q_p &= (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + PV_2 + PV_1 = (U_2 + PV_2) - \\ &\quad -(U_1 + PV_1). \\ Q_p &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \end{aligned} \quad 5.2$$

Тенгламадаги $U + PV$ — катталик системанинг энталпияси (иссиқлик сифими) дейилади ва «Н» ҳарфи билан белгиланади. $U + PV = H$ бўлгани учун; $U_2 + PV_2 = H_2$ ва $U_1 + PV_1 = H_1$. Бу ҳолда (2) тенглама қўйидаги кўринишга келади:

$$[Q = H_2 - H_1 = \Delta H]$$

Иssiқлик ютиш билан содир ўтадиган эндотермик реакциялар учун ΔH мусбат ишорага эга бўлиб, $\Delta H > 0$ бўлади. Иssiқлик чиқариш билан содир ўтадиган экзотермик реакциялар учун эса ΔH мангий

ишора билан ёзилади, $\Delta H < 0$ бўлади. Масалан: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -875,4 \text{ кЖ}$ — экзотермик реакция



Демак, энталпиянинг ўзгариши босим доимий бўлганда система-мага бериладиган ёки ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдорини билдирадиган термодинамик функциядир. Химиявий реакцияларда иштирок этувчи моддаларнинг хоссалари ўзгарибгина қолмай, балки системанинг энергия запаси ҳам ўзгариши натижасида иссиқлик ажралиб чиқади ёки ютилади.

Химиявий реакциялар натижасида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори кўрсатилиб ёзиладиган химиявий тенгламаларга термохимиявий тенгламалар дейилади. Термохимиявий тенгламалар масса ва энергиянинг сақланиш қонунларига риоя қилиб тузилади. Реакция натижасида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори ккал (моль ёки кЖ/моль) билан ифодаланади ($1 \text{ ккал} = 4,18 \text{ кЖ}$). Химиявий реакциялар вақтида ажралиб чиқкан ёки ютилган иссиқлик миқдори реакциянинг иссиқлик эффекти дейилади ва ΔH_p билан белгиланади.

Оддий моддалар (элементлар) дан 1 моль мураккаб модда ҳосил бўлишида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори моддаларнинг ҳосил бўлиши иссиқлиги дейилади. Ҳосил бўлиш иссиқлиги $\Delta H_{x,b}^o$ билан белгиланади. Ҳосил бўлиш иссиқлиги ҳар доим стандарт шароитда (25°C температура ва 760 мм симоб устуни босимида) 1 моль модда учун ҳисобланади, шунинг учун термохимиявий тенгламаларда каср коэффициентлар ҳам қўйилади, масалан,



Моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари қўймати уларнинг агрегат ҳолатига ҳам боғлиқ бўлади. Шунга кўра, термохимиявий тенгламаларда моддаларнинг агрегат ҳолатлари ҳам кўрсатиб ёзилади. Ҳозирги кунда стандарт шароитда 8000 дан ортиқ мураккаб моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари тажриба йўли билан аниқланади. Масалан, сувнинг буғ ҳолатдаги ҳосил бўлиш иссиқлиги $\Delta H'_{298, \text{H}_2\text{O бур}} = 241,84 \text{ кЖ}$ га суюқ ҳолатдаги сувнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги эса $\Delta H^o_{298, \text{H}_2\text{O суюқ}} = 285,4 \text{ кЖ}$ га тенг. Шунга кўра ҳосил бўлиш иссиқликлари қўймати кўрсатилганда $\Delta H'_{298, x,b}$ билан бирга моддаларнинг агрегат ҳолатларини кўрсатувчи қўйидаги белгилар ҳам ёзилади. Газ ҳолдаги модда — г билан, суюқ ҳолдаги модда — с билан, қаттиқ ҳолдаги модда — қ билан ифодаланади.

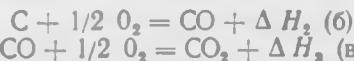
Термодинамика қонунига мувофиқ реакция вақтида иссиқлик ажралиб чиқса, системанинг иссиқлик сифими камайганлиги сабабли, реакциянинг иссиқлик эффекти манфиӣ ($-$) ишора билан, иссиқлик ютилса мусбат ($+$) ишора билан кўрсатилади. Демак, реакциянинг термодинамик иссиқлик эффекти ΔH термохимиявий иссиқлик эффекти Q_p нинг тескари ишора билан олинган қўйматига тенгdir:

$$\Delta H = Q_p \text{ ёки } \Delta U = -Q_p$$

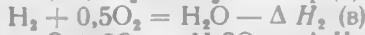
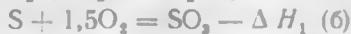
Химияннинг термохимия бўлими реакциянинг иссиқлик эфектлари ва уларнинг турли факторлар билан қандай боғланганлигини ўрганади. Термохимия иккита асосий қонун ва улардан келиб чиқадиган натижалардан иборат. Бу бўлманинг асосий қонулариридан бирни Гесс қонуни ҳисобланади. Энергиянинг сақланиш қонуни, яъни термодинамиканинг биринчи қонуни рус олими Г. И. Гесс тажрибаларни асосида 1836 йилда таърифланган: «Химиявий реакцияларнинг ўзгармас ҳажм ва ўзгармас босимдаги иссиқлик эфекти системанинг бошлиғи ва охирги ҳолатига боғлиқ бўлиб, процесснинг бориши ўйлига, қандай оралиқ босқичлар орқали ўтганлигига боғлиқ эмас. Термохимиянинг амалда кўп татбиқ қилинадиган бу муҳим қонуни яна қўйидагича талқин қилиниши ҳам мумкин: «Реакциянинг иссиқлик эфекти процессининг қандай усулда олиб борилишига боғлиқ эмас, балки фақат реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг дастлабки ва охирги ҳолатига боғлиқ». Келтирилган таърифларнинг исботи мисолида CO_2 газининг ҳосил бўлиш реакциясини кўриб чиқамиз: CO_2 гази С ва O_2 дан икки хил йўл билан бевосита, углерод ва кислороднинг бирикиши ҳамда CO ҳосил бўлиши орқали олиниши мумкин. Бу ерда Гесс қонунига мувофиқ CO_2 ҳосил бўлиш иссиқлик эфекти ΔH_1 барча босқичларда кузатиладиган иссиқлик эфектларнинг йиғиндисига тенг бўлади, яъни

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Дарҳақиқат CO_2 ушбу $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \Delta H_1$ (а) реакцияси ёрдамида бир босқичда ёки



реакцияларн орқали икки босқичда ҳосил қилиниши мумкин. (6) ва (b) тенгламалар алгебраник қўшилса, (a) тенглама келиб чиқади. Демак $\Delta H = \Delta H_2 + \Delta H_3$, бўлади. Тажрибада $\Delta H_1 = -393,3$ кЖ / моль, $\Delta H_2 = -111,3$ кЖ / моль ва $\Delta H_3 = -282,8$ кЖ / моль эканлиги аниқланган. Шулар асосида CO_2 нинг ҳосил бўлиш иссиқлиги $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = 111,3 + (-282,8) = -394,1$ кЖ/ моль га тенглигини топамиз. Яна бир мисол: Гесс қонунини татбиқ этиб SO_3 ва H_2O дан H_2SO_4 ҳосил бўлиш реакциясининг иссиқлик эфектини ҳисоблайтмиз:



Бунда $\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3 = \text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$ ларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари. Агар (d) тенгламадан (6 – b) ни олиб ташласак, (a) тенглама чиқади, демак: $\Delta H = \Delta H_3 - (\Delta H_1 + \Delta H_2)$, яъни: $\Delta H = -\sum \Delta H_{x.b}$. Юқорида келтирилганлардан химиявий реакцияларнинг иссиқлик эфекти маҳсулотлар ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисидан

дастлабки моддалар ҳосил бўлиш иссиқликларининг йиғиндисини айриб ташлаганига тенг деган хулоса келиб чиқади, яъни

$$\Delta H = \sum nH_{\text{мак}} - \sum p \cdot H_{\text{дасточод.}}$$

бунда, n, p — маҳсулот ва дастлабки моддаларнинг стехиометрик коэффициентлари.

Шундай қилиб, Гесс қонуни ва ундан келиб чиқадиган натижадан фойдаланиб, иссиқлик эфекти номаълум ёки ўлчаш қийин бўлган процессларнинг иссиқлик эфектини ҳисоблаб топиш мумкин. Гесс қонунининг натижаларидан бирин маълум бир мурракаб модданинг оддий моддаларга ажралиш иссиқлиги қиймат жиҳатдан ўша модданинг элементларидан ҳосил бўлиш иссиқлигига тенг бўлиб, ишора жиҳатдан қарама-қарши эканлигини тасдиқловчи қонундир. Бу натижани *Лавузъе-Лаплас* қонуни ҳам деб юритилади. Шунга кўра

$$\Delta H_{\text{х.б.}} = -\Delta H_{\text{ажр.}}$$

Гесс қонунидан келиб чиқадиган яна бир термодинамик ҳисоблаш учун муҳим бўлган натижа қўйидагича изоҳланади: реакциянинг иссиқлик эфектини топиш учун реакция натижасида ҳосил бўлган моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисдан, реакцияга киришувчи моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисини айриш керак. Масалан, ушбу умумий реакция учун:



реакциянинг иссиқлик эфекти қўйидагича ёзилади:

$$\Delta H_p = (c \Delta H_C + d \Delta H_D) - (a \Delta H_A + b \Delta H_B)$$

бунда

$(c \Delta H_C + d \Delta H_D)$ — реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндиси;

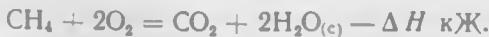
$(a \Delta H_A + b \Delta H_B)$ — реакция учун олинган моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндиси;

a, b, c ва d — моддаларнинг отидаги стехиометрик коэффициентлари.

Шуни ҳам айтиш керакки, Гесс қонуни «реакция иссиқликлари йиғиндисининг доимийлик қонуни» деб ҳам юритилади.

$$\Delta H_p = \sum \Delta H_{\text{мак.}} - \sum \Delta H_{\text{дасточод.}}$$

Шунга кўра, Гесс қонунига яна қўйидагича таъриф ҳам берилади: *Кетг ма-кет борадиган бир қатор реакциялар иссиқлик эфектларининг йиғиндиси дастлабки модда ва маҳсулотларга эга бўлган бошқа реакциялар қаторининг иссиқлик эфектлари йиғиндисига тенг*. Буни яна бир мисолда кўрайлик. Метаннинг ёниш реакцияси қўйидаги тенглами билан ифодаланади:



Нормал шароитда 100 л метан ёндирилганида қанча иссиқлик ажратиб чиқади?

учун сувсиз тузнинг эриш иссиқлиги Q , дан ҳосил бўлган гидратнинг эриш иссиқлиги Q' , айриб ташланади:

$$Q_r = Q - Q' \text{ ёки } \Delta H_r = \Delta H - \Delta H'$$

Масалан, 2 г сувсиз CuSO_4 50 г сувда эритилганда температура 4 градусга кутарилади. CuSO_4 нинг гидратланиш иссиқлигини ҳисобланг.

Ечиш: а) сувсиз CuSO_4 нинг эриш иссиқлигини ҳисоблаймиз:

$$\Delta H_s = \frac{C \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{CuSO}_4} \cdot \Delta t}{m_{\text{CuSO}_4} \cdot 1000} = \frac{4,187 \cdot 50 \cdot 4 \cdot 160}{2 \cdot 1000} = 66,992 \text{ кЖ/моль}$$

$$\text{б)} \Delta H_r = \Delta H_s - \Delta H' = 66,992 - (-11,52) = 73,512 \text{ кЖ/моль.}$$

Моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликларинн бир- бирiga таққослаш на- тижасида қўйидагилар аниқланади:

1. Д. И. Менделеев жадвалининг маълум қаторида турган элементлардан бирикмалар ҳосил бўлишида кузатиладиган иссиқлик ўзаро бирикувчи элементларнинг тартиб номерлари орасидаги фарқнинг ортиши билан ортиб боради. Масалан:

$$\Delta H_{\text{NaCl}} = -413,0 \text{ кЖ/моль}; \quad \Delta H_{\text{MgCl}_2} = 321,0 \text{ кЖ/моль};$$

$$1/3 \Delta H_{\text{AlCl}_3} = 232,1 \text{ кЖ/моль}$$

Бу ерда битта химиявий боғ учун тўғри келадиган иссиқлик миқдори берилган. Бу сонларни бир- бирiga таққослаб, қўйидаги қоида аниқланган: ўхшаш бирикмалар ҳосил бўлганда оралиқ элемент бирикмасининг ҳосил бўлиши иссиқлиги унинг ёнидаги иккала элемент бирикмалари ҳосил бўлиш иссиқликларининг ўртача арифметик қийматига тенг бўлади. Масалан: MgCl_2 ҳосил бўлиш иссиқлиги:

$$\Delta H_{\text{MgCl}_2} = \frac{413,0 - 232,1}{2} = \frac{645,1}{2} = 322 \text{ кЖ/моль}$$

Бу қоида 1928 йил А. М. Беркенгейм томонидан таърифланган.

2. Бирор металл даврий жадвалнинг маълум группасидаги металлмас элемент билан бирикма ҳосил қилиш иссиқлиги унинг атом массаси ортиши билан камаяди. Масалан:

$$\Delta H^*_{\text{AgF}} = -202,9 \text{ кЖ/моль}; \quad \Delta H^*_{\text{AgCl}} = -126,8 \text{ кЖ/моль};$$

$$\Delta H^*_{\text{AgBr}} = -99,16 \text{ кЖ/моль}; \quad \Delta H^*_{\text{AgI}} = -64,2 \text{ кЖ/моль.}$$

3. Бир металл металлмас элемент билан бир неча хил бирикма ҳосил қила оладиган бўлса, уларнинг биринчи атомлари бирикканда энг кўп иссиқлик чиқади, кейинги атомлари бирикканда эса камроқ иссиқлик чиқади. Масалан: $\Delta H_{\text{FeCl}_3} = -341,0 \text{ кЖ/моль}$, $\Delta H_{\text{FeCl}_2} = -405,0 \text{ кЖ/моль}$. Бу қоидага асосланиб, бирикмадаги энг кейинги металл бўлмаган атомни чиқариб юбориш осон, деган хулоса чиқара оламиз.

4. Химиявий хоссалари жиҳатидан яқин бўлган элементларнинг ўхшаш бирикмаларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари бир- бириникига яқин бўлади.

$$\Delta H_{\text{NaOH}} = -426,6 \text{ кЖ/моль}; \quad \Delta H_{\text{KOH}} = -425,93 \text{ кЖ/моль};$$

$$\Delta H_{\text{CsOH}} = -406,5 \text{ кЖ/моль}; \quad \Delta H_{\text{LiOH}} = -487,8 \text{ кЖ/моль}$$

Көлтирилгандардан ифодалардан экзотермик реакцияларда температура күтарилиши билан мувозанат константасининг камайишини күриш мумкин. Щунингдек, эндотермик реакцияларда температура күтарилиши билан мувозанат константасининг ортишини ҳам кузатиш мумкин. Масалан:



Юқоридаги қайтар реакцияда температура күтарилиши билан мувозанат константаси ортади: $K_{298} = 3,2 \cdot 10^{-10}$,

$$K_{982} = 1,0, \quad K_{1200} = 199$$

Реакциянинг изобар тенгламасини анализ қилиш натижасида қуйидаги математик ифодаларни көлтириб чиқарамиз.

$$RT \ln K = \Delta H - T \Delta S$$

$$RT \ln K = \Delta S - \Delta H / \Delta T$$

Бу ерда ΔH энталпия фактори, $T \Delta S$ эса — унинг энтропия фактори деб юритилади. ΔH — системада тартибсизлик даражасини камайтирса, $T \Delta S$ — тартибсизлик даражасини күпайтиришга интилади. $\Delta G = 0$ бўлганда энталпия фактори унинг энтропия факторига тенг бўлади.

$$\Delta H = T \Delta S$$

Бу шароитда система мувозанат ҳолатига келади. Ўз-ўзича содир буладиган реакциялар учун $\Delta G < 0$ дир. Бу ерда учта муҳим вариант бўлиши мумкин.

1. ΔH° ҳам, ΔS ҳам реакциянинг боришига ёрдам беради; бунинг учун $\Delta H < 0$ ва $\Delta S > 0$ бўлиши керак. Бунда асосий вазифани энталпия фактори бажаради.

2. Реакциянинг боришига фақат ΔH° ёрдам беради. Бу ҳолда ΔH° катта мағнӣ қийматга эга бўлади: $\Delta H^\circ < 0$

3. $\Delta H^\circ > 0$ бўлиб, энталпия факторининг ΔH° камайиши энтропия фактори $T \Delta S$ нинг ортувини «босиб кетади». Эндотермик реакцияларда у энталпия факторини «боса олмайди». Масалан:



реакцияси учун $\Delta H^\circ = 91,37 \text{ кЖ}$.

$$T \cdot \Delta S = 298 \cdot [210,6(1/2 \cdot 199,9 + 1/2 \cdot 205,04)] = 3 \text{ кЖ}.$$

Реакциянинг изобар потенциали:

$$\Delta C^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 91,37 - 3 = 88,4 \text{ кЖ}$$

Демак, стандарт ҳолатда бу реакция ўз-ўзича содир бўлмайди.

6-Б О Б. ЭРИТМАЛАР

Эритмалар кенг тарқалган ҳисобланниб, атрофимизни ўраб турган ва бизга ҳаёт бағишлиб турган ҳаво, ҳаммага таниш бўлган латун, биологик суюқликлар бўлган қон, лимфа ва бошқалар уларга мисол бўла олади.

Нисбий миқдори кенг күламда үзгара олувчи иккі ва үндан ортиқ компонент — таркибий қысмалардан ташил топган қаттың екі суюқ гомоген фаза әртта дейилади.

8.1. УМУМИЙ ХОССАЛАРИ. КОНЦЕНТРАЦИЯНИ ИФОДАЛАШ ҮСУЛЛАРИ

Барча эритмалар эриган моддалар вә эритувчидан ташкил топган бұлади, бундай мұхитда моддалар молекула екі ионлар сифатида бир текес тарқалади. Эритмалар таркибининг доимий эмаслиги уларни механик аралашмаларга яқынлаштиради, аммо үзининг бир жинслилiği билан улардан фарқланади.

Эриган модда билан мувозанатда бұлған эритма түйинған ҳисобланади. Булар кам тарқалғанлығы сабаблы у қадар амалий аҳамияттаға эта эмас. Амалиётта түйин маган эритмалар, яғни таркибіда эриган модда концентрацияси камроқ бұлған эритмалар күп ишлатилади.

Эритма екі эритувчининг мағұлум ҳажміда эриган модданынг миқдори эритманиң концентрациясы дейилади.

Эритмада эриган модда концентрацияси юқори бұлғанда концентранган, кам бұлғанда суюлтирилған эритма деб юритилади.

Концентрацияни ифодалашнинг бир неча миқдорий үсуллары мағұлум.

1. Процент концентрация — бу эритманиң 100 бирлик массасыда эриган модданиң массалар сони (масалан, граммлар сони) билан белгиланади.

$$\text{Процент концентрация } C\% = \frac{\text{эриган модда массаси}}{\text{эритманиң умумий массаси}} \cdot 100$$

Мисол: натрий хлориднинг 10 процентлы эритмаси дейилғанда шундай эритма тушунилады, унинг 100 грамида 10 г NaCl вә 90 г H₂O бұлади.

2. Моляр концентрация (молярлик) — 1 л эритмада эриган модда моллари сони билан белгиланади.

Моляр концентрациянынг математик ифодаси $c_m = \frac{n}{v}$ моль/л. билан ифодаланади. Бу ерда c_m — моляр концентрация, n — модда миқдори (моллари сони), v — эритма қажми (л).

Мисол: Нитрат кислотаниң 2 моляр эритмаси дейилғанда қар литрида иккі моль, яғни 126 г HNO₃ бұлған эритма тушунилади.

3. Эквивалент концентрация екі нормаллик — эритманиң бир литрида эриган модда эквиваленттар сони билан топылады (н. қарғи билан белгиланади).

Мисол. Нитрат кислотаниң 2н эритмаси дейилғанда қар литрида иккі эквивалент, яғни 126 г. HNO₃ бұлған эритма тушунилади.

4. Молял концентрация (моляллик — C_m қарғи билан белгиланади) — эритувчининг 1000 г дагы эриган модданиң моллар сонидир. Бу йүл билан аниқланған концентрация моль—масса концентрациясы (моляллик) дейилади.

Мисол: Нитрат кислотанинг 2 и эритмаси дейилтганда 1000 г сувда 2 моль HNO_3 эритилишидан ҳосил бўлган эритма тушунилади.

5. Эритмада мавжуд бўлган барча моддалар мёллари умумий сонининг мазкур модда моллар сонига нисбати натижасида шу модда (компонент) инг моль қисми келиб чиқади. Бир модда иккинчи моддада эриганда модда моль қисми (N_2) қўйидагича топилади

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

бу ерда n_1 ва n_2 — эритувчи ва эриган моддалар моллар сони.

Концентрациялари нормаллик билан ифодаланган эритмалардан фойдаланиб, эриган моддалар қолдиқсиз реакцияга киришувларн учун улар қандай ҳажмий нисбатда аралашишларини олдиндан ҳисоблаб топиш мумкин бўлади.

Нормаллиги C_{n_1} бўлган А модданинг V_1 литри нормаллиги C_{n_2} бўлган Б модданинг V_2 литри билан реакцияга киришди, дейлик. Бу А модданинг $C_{n_1} \cdot V_1$ эквиваленти ва Б модданинг $C_{n_2} \cdot V_2$ эквиваленти реакцияга киришганлигини билдиради. Аммо моддалар эквивалент миқдорларда реакцияга киради, шунинг учун

$$C_{n_1} \cdot V_1 = C_{n_2} \cdot V_2$$

ёки

$$V_1 : V_2 = C_{n_1} : C_{n_2}$$

деб ёза оламиз.

Шундай қилиб, реакцияга киришаётган моддалар эритмасининг ҳажми, улар нормалликларига тескари пропорционалдир.

Бундан реакциялар учун зарур эритмалар ҳажмини аниқлаш билан бир қаторда аксинча, реакцияга сарфланган эритмалар ҳажми бўйича улар концентрацияларини ҳам топиш имконияти туғилади.

Эрувчанлик. Модданинг у ёки бу эритувчида эриш хусусияти эрувчанлик дейилади. Мазкур шароитда модданинг эрувчанлик улчови унинг тўйинган эритмаси концентрацияси билан белгиланади. Кўпинча, эрувчанликни 100 эритувчи масса бирлигини мазкур шароитда тўйинтирувчи сувсиз модданинг масса бирлиги сони билан белгиланади ва бу йўл билан ифодаланган эрувчанликни эрувчанлик коэффициенти дейилади.

100 г сувда 1 г дан ортиқ модда эриса — яхши эрийдиган, 100 г сувда 1 г дан 0,001 гача модда эриса кам эрийдиган, 0,001 г дан оз эрийдиган моддаларга эримайдиган моддалар дейилади.

Қаттиқ жисмларнинг эриши иссиқлик ютилиши билан боради. Бунда энергиянинг кўргина қисми кристалл панжарани парчалашга сарфланади. Бу энергия гидрат (солъватлар) ҳосил бўлишида ажralадиган энергия билан қопланади.

Ле-Шателье принципини модданинг кристалл ҳолати ва унинг тўйинган эритмасига қўллаб, модда энергия ютиш билан эриган-

да температуранинг кўтарилини унинг эришини оширади, деган ху-
лоса қилиш мумкин. Аксинча, гидратланиш энергияси эритма ҳо-
сил бўлиши учун етарлн бўлганда, яъни эриш энергия ажралиши
 билан борса, бундай ҳолда температура кўтарилини эрувчанлик-
 ни камайтиради. Бундай ҳодиса сувда ишқорлар, литий, магний
 ва алюминийнинг кўпгина тузлари эриганда рўй беради.

Суюқликларнинг бир-бирида эриши чегараланган ҳолатдан
чегараланмаган ҳолатга ўтиш температураси эрувчанликнинг кри-
тик температураси дейилади.

Агар икки бир-бири билан аралашмайдиган суюқликдан иборат
системага буларнинг ҳар бирида эрий оладиган учинчи модда
киритилса, унда эриган модда бу суюқликларда эришига мос
пропорционалликда тарқалади. Бундан тарқалиш қонуни
келиб чиқади, яъни икки аралашмайдиган эритувчида эрий ола-
диган модда ўзгармас температурада моддалар орасида шундай
тарқаладики, бу эритмалардаги унинг концентрациялари нисбати
умумий эриган модда миқдорига боғлиқ бўлмаган ҳолда доимий
булади:

$$\frac{C_1}{C_2} = K.$$

Бу ерда C_1 ва C_2 — эриган модданинг биринчи ва иккинчи эритувчи-
даги концентрациялари; K — тарқалиш коэффициенти.

Газларнинг сувда эриши экзотермик процесидир. Шу сабабли
газларнинг эрувчанлиги температура кўтарилини билан пасайди.
Органик эритувчиларда газлар эриганда иссиқлик ютилиши ҳол-
ларни учрайди. Бундай ҳолларда температура ортиши билан газлар
эрувчанлиги кўпаяди.

Газ суюқликларда эриганда мувозанат вужудга келади ва бун-
да системанинг ҳажми бирмунча камаяди. Демак, босимнинг кў-
тарилиши мувозанатни ўнгга томон суради, яъни газ эрувчанли-
гини оширади.

Газ босими масалан, икки баравар оширилса, унинг молекула-
лари концентрацияси суюқлик устида шунча марта ортади, бунда
газ эриши ҳам тезлашади. Мувозанат бузилади. Янги босимда
мувозанат вужудга келиши учун эриган молекулалар концентра-
цияси ҳам икки баравар ортади. Бундай ҳодиса Генри қонуни
билиш тушунтирилади.

Доимий температурада суюқликнинг мазкур ҳажмида эриётган
газ массаси газнинг парциал босимига тўғри пропорционалdir.

Генри қонуни қўйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$C = kP$$

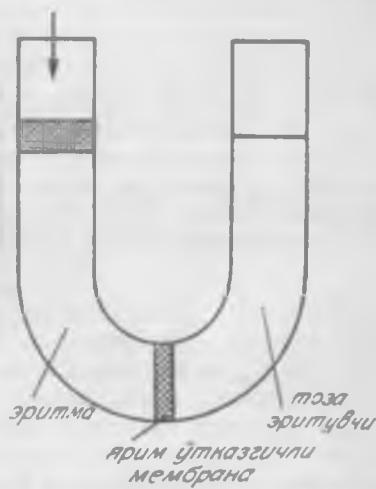
бу ерда — C тўннинг эритмадаги газнинг концентрацияси;
 P — парциал босим; k — пропорционаллик коэффициенти, уни Ген-
ри константаси (ёки Генри коэффициенти) деб аталади.

Осмотик босим. Эритма гомоген системадан иборат бўлиб, эри-
ган модда ва эритувчи заррачалари тартибсиз ҳаракатда бўлади
ва эритманинг бутун ҳажми бўйича баравар тарқалади.

Агар цилиндрга қандайдир модданинг, масалан, шакарнинг концентранган эритмасини қуйиб, унинг устига шакарнинг бирмунча суюлтирилган эритмасини солсак, бунда аввал шакар билан сув баравар ҳажмда тарқалмаган ҳолатда бўлади. Аммо бироз вақт ўтгач, шакар билан сув молекулалари бир текис тарқалган ҳолатга ўтади. Бу шакар молекулаларининг концентранган эритмадан суюлтирилган эритмага ва аксинча, суюлтирилган эритмадан концентранган эритмага ўта бориш ҳисобига бўлади. Бунда концентранган эритмадан суюлтирилган эритмага ўтувчи шакар молекулалари исталган вақт ичидаги кўпроқ бўлиши турган гап. Шундай қилиб, концентранган эритмадан суюлтирилган эритмага шакарнинг йўналиши вужудга келади, сув эса суюлтирилган эритмадан концентранган эритмага ҳаракат қиласи, яъни ҳар бир заррача концентрацияси кам тарафга ҳаракат қила бошлайди. Заррачалар ҳаракатланиб кўчиб, унинг концентрациясини тенглаштиришга олиб келувчи процесс диффузия дейилади. Диффузияда системанинг энтропияси ортади. Кўрсатилган мисолда эриган модда ва эритувчи заррачалари қарама-карши йўналишда ҳаракат қиласи. Бундай ҳолат түқнашувчи ёки иккита ёқлама диффузия дейилади. Агар иккита эритма орасига эритувчини ўтказадиган ва эриган моддани ўтказмайдиган тўсиқ қўйилса, узгача ҳодиса кузатилади. Бундай ярим ўтказувчилар деб аталадиган тўсиқлар табиатда ҳам учрайди, уларни сунъий равишда тайёрласа ҳам бўлади.

Лойдан ясалган тешикчаларга эга цилиндрга бирор эритма, масалан, шакар эритмасини қуйиб, цилиндрни сувга туширсан, бунда концентрациялар тенглашуви фақат сувнинг ўтиши ҳисобига амалга ошади. Сув молекулалари кўп миқдорда эритмага ўта бошлайди, бунинг орқасида эритма ҳажми кўпая боради, шакар концентрацияси эса камая боради. Ярим ўтказувчи тўсиқ орқали амалга ошувчи бундай бир ёқлама диффузия осмос дейилади.

6.1-расмда осмотик босимни ўлчаш асбобининг схемаси келтирилган. 2-идиши шакар эритмаси билан тўлдириб ва 1-идишдаги сувга солиб қўямиз. Осмос туфайли эритма ҳажми кўпая боради ва найни тўлдира бошлайди. Эритманинг найдаги сатҳи кўтарила бориши билан сув молекулаларининг эритмага ўтишига тўсқинлик қилувчи ортиқча босим (гидростатик босим) вужудга келади. Гидростатик босим маълум бирликка етгач, мувозанатдаги эритманинг осмотик босими юзага келади. Мана шундай мувозанатдаги гидростатик босимни ўлчаш орқали осмотик босимни аниқлаш мумкин.



6.1-расм. Осмотик босимни ўлчовчи асбоб схемаси.

Осмос ҳодисасын хайвон ва ўсимликлар ҳәётида мүхим роль ййнайди. Осмос туфайли ўсимлик поясидан юқорига сув кутарилади ва ҳужайраларни таъминлайди.

Турлы эритмаларнинг осмотик босими ўрганилган ва унинг катталиги эритма концентрацияси билан температурага боғлиқлиги аниқланган. Бундай тажрибалар осмотик босим ҳосил бўлишда эриган модда ёки эритувчи табиатнинг роли йўқлигини тасдиқлаган.

1886 йили Вант-Гофф унча юқори концентрацияга эга бўлмаган электролитмаслар эритмалари учун осмотик босимнинг концентрация ва температурага боғлиқлигини қўйидаги тенглама билан ифодалади:

$$P = 1000 CRT$$

бу ерда, P — осмотик босим (Па); C — унинг моляр ҳажми концентрацияси (моль/л), R — универсал газ доимийлиги, 8,314 (Ж/моль.К); T — абсолют температура.

Тўйинган буг босими. Рауль қонуни. Мазкур температурада ҳар бир суюқлик устидаги тўйинган буг босими доимий бирликка эга бўлади. Бирор модданинг суюқликда эриши унинг тўйинган буг босимининг камайишига олиб келиши тажрибалардан кўринади. Шундай қилиб, эритма устида эритувчининг тўйинган буг босими шу температурадаги тоза эритманикига қараганда доимо паст бўлади.

1887 йили Рауль тўйинган буг босимига доир қонунини эълон қилади. Эритма устидаги эритувчининг тўйинган буг босимининг нисбий камайиши эриган модданинг моль қисмига тенгдир.

Рауль қонунининг математик ифодаси қўйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$\frac{P_0 - P}{P} = N_2$$

бу ерда, P_0 — тоза эритувчи устидаги эритувчининг тўйинган буг босими; P — эритма устидаги босим; N_2 — эриган модда моль қисми.

Рауль эритмалар қайнаши ва музлашини ўрганиб, электролитмасларнинг суюлтирилган эритмалари учун қайнаш температурасининг ошуви ва музлаш температурасининг камайиши эритма концентрациясига пропорционаллигини топди:

$$\begin{aligned}\Delta t_{\text{қайнаш}} &= \varepsilon C_m \\ \Delta t_{\text{музлаш}} &= \kappa C_m\end{aligned}$$

бу ерда C_m — моль-масса концентрация (моляллик); ε ва κ — эбулиоскопик (қайнаш) ва криоскопик (музлаш) доимийлигиги, улар эритувчи табиатига боғлиқ бўлиб, эриган модда табиатига боғлиқ бўлмайди. Моддаларнинг молекуляр массасини аниқлашда эритмалар қайнаш ва музлаш температуранини ўлчашга мулжалланган эбулиоскопик ва криоскопик усуllibардан фойдаланилади.

8.1. КИСЛОТА ВА АСОС НАЗАРИЯЛАРИ

Хозирги вақтда кислота ва асослар ҳақида умумлашган бир қанча назариялар маълум. Булардан сольвосистемалар назарияси, протон назарияси ва электрон назарияси кенг қўлланилади. Бу назарияларнинг ҳар бири турлича негизлар асосида келиб чиқсан бўлишига қарамай, бир-бирига зид эмас ҳамда кислота-асос бирикмаларининг ўзига хос томонларни очиб беради. Кислота ва асос ҳақида назарияларнинг ҳозирги ифодасини ишлаб чиқишида совет олимларидан А. Н. Саханов, В. А. Плотников, Н. А. Измайллов, А. И. Шатенштейн, М. И. Усикович ва бошқаларнинг хизмати катта бўлди.

1. Сольвосистемалар назарияси

Сув диссоциланганда:



вужудга келган H^+ ва OH^- ионлари бошқа ионлар каби сувли эритмада гидратланади. Водород иони сув молекуласи билан осонгина бирикиб, гидроксоний ионини ҳосил қиласди.



Гидроксонийни баъзи бирикмалардан кристалл ҳолда ажратиб олиш мумкинлиги аниқланган.

Шундай қилиб, сувнинг ўзи диссоциланганда ҳам гидроксоний иони вужудга келишин қуидаги тенгламадан кўриниб турбди:



Ўтказилган тажрибалар аминларнинг кўпгина анорганик тузларни эритиши, уларнинг эритмалари ҳам ток ўтказишини кўрсатдик, бу электролитик диссоциланишдан дарак берди. Электролитларнинг сувдаги эритмаларида ва суюқ аммиакда ўтказилган реакциялар орасида яқинлик борлиги кўринди. Аммиакнинг ўзи ҳам оз бўлса-да диссоциланиши аниқланган:



Водород иони эритмада сольватланган бўлиб, у эритувчининг бир молекуласи билан тезгина реакцияга киришади:



Натижада гидроксоний ионига ўхашаш бўлган аммоний иони ҳосил бўлади. Аммиакнинг диссоциланиши ҳам сувники каби боради:



NH_2^- иони OH^- га ўхашаш иондир.

Аммиак билан ўтказилган илмий кузатишлар металларнинг амидларини гидроксидларга ўхашаш бирикмалар деб қарашга имкон берди.

Бу үхашлик OH^- ва NH_3^+ ионлари ҳамда сув билан аммиак молекулаларининг изоэлектронлик хусусиятлари билан янада равшанлашади. Булар орасидаги үхашлик уларнинг кўпгина хоссаларида на-моён бўлади. Асосларнинг сувдаги эритмалари каби амидларнинг аммиакли эритмалари диссоциаланиши туфайи электр токини ўтказади.



Мана шу эритмаларда фенолфталеин қизаради, кислота қўшилганда улар нейтралланади. Амидларнинг эриши гидроксидларнинг эришига мос келади. Бундан суюқ аммиак муҳитидаги металл амидлари OH^- группасига эга бўлмаслигига қарамай, ўзини кучли асослардек тутади, деган холоса келиб чиқади.

Агар суюқ аммиакда аммоний тузи эртилиб, унда тегишли-ча кислота эритмаси ҳосил қилинса ва олинган маълумотлар тақосланса, булар бир хиллигини, яъни ҳар иккала ҳолда ҳам аммоний тузи эритмаси вужудга келганлиги кузатилади.

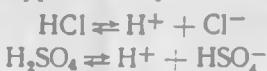
Франклин суюқ аммиакда эртилган аммоний тузлари ме-тallарнинг амидлари билан кислоталар каби реакцияга кири-шувинн кўрсатди. Демак, суюқ аммиакдаги аммоний тузларн ўзини кислота каби тутади. Суюқ аммиакдаги нейтралланиш реакцияси диссоциалмаган эритма молекулаларининг ҳосил бў-лишинга олиб келувчи процессдан иборат бўлади. Кўрилган қо-нуниятлар кислота ва асосларнинг янги сольвосистемалар на-зариясида ўз аксини топди.

Ушбу назарияга биноан эритмада эритувчи диссоциланганда мусбат ионлар ҳосил қилувчи биринчя кислота деб қаралади. Асос бўлиб эритмада эритувчининг ўзи диссоциланганда манфий ионлар ҳосил қилувчи биринчялар қабул қилинади.

2. Протон назарияси. Бренстед-Лаурилар томонидан таклиф қилинган бу назарияга асосан протон бера оловчичар ҳар қандай заррача (молекула ёки ион) кислота була олади. Протонни биринчиреб оловчичар ҳар қандай заррача асос дир.

Протон назариясига мувофиқ кислоталар уч хилга бўлинади:

1) *нейтрал кислоталар:* буларга мисол қилиб хлорид кислота ёки сульфат кислотанин кўрсатиш мумкин:



2) *анион кислоталар:* мусбат ва манфий ионлардан иборат бўлади.



ва



3) *катион кислоталар:* мусбат ионлардан иборат бўлади.



ва



Катион кислоталарга күп валентли металларнинг гидратланган ионлари ҳам киради.

Кислоталарга күпгина комплекслар киради, буларнинг ҳам протон беришга қодирлиги маълум.

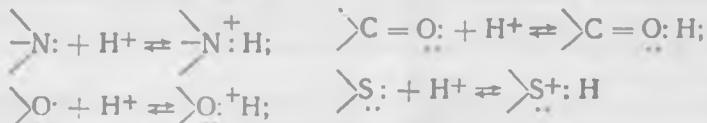
Асосларни ҳам кислоталар каби нейтрал (сув, аминобирикмалар) анионли (Cl^- , OH^-) ва катионли (H_3O^+ , NH^+) синфларга ажратиш мумкин.

Протон назариясига мувофиқ протон ажралишининг ҳар қандай реакцияси қўйидаги схема орқали ифодаланади:



Бундай процессда иштирок этувчи асос ва кислота мужассамлашган бўлади. Масалан, HSO_4^- сульфат кислота H_2SO_4 билан мужассамлашган асос, H_3O^+ иони эса асос бўлган H_2O га мужассамлашган кислотадир.

Протон назарияси органик моддалардан бўлган аминлар, эфир, кетон ва тиоэфирларнинг асос хусусиятини тушунтириб беради. Бундай бирикмалар донор-акцептор боғи бўйича протонни бириктириб, мужассамлашган кислоталар бўлган оний — катионлар ҳосил қиласди.



Протон назариясида протон ажралиши билан борадиган эритувчининг ўзи диссоциланиши катта аҳамиятга эгадир. Бунинг миқдорий катталиги автопротолиз константаси (автопротолизнинг ион кўпайтмаси) билан характерланади.

Эритувчининг ўзи қанчалик кучли диссоциланса, унинг кислоталилиги шунчалик юқори булади.

Эритувчининг яна бир муҳим хусусияти унинг протонга яқинлиги бўлиб, мазкур эритувчидаги протон сольватланишида ажralувчи энергия билан белгиланади. Протонга мойиллик қанчалик кўп бўлса, эритувчининг асос хоссалари шунчалик кучли намоён бўлади. Протонга мойиллик аммиакда кучли, бундан кейинги ўринда гидразин, сув, этил спирт ва бошқалар туради.

Осонлик билан протон бириктирувчи моддалар **протофиллар** (аммиак, гидразин ва бошқалар) ва осон узатувчилар эса **протогенлар** (HF , HNO_3 ва бошқалар) дейилади. Протонни бир йўла ҳам бириктириб, ҳам узатувчилар **амфипротонлар** (сув, метил спирт ва бошқалар) деб аталади.

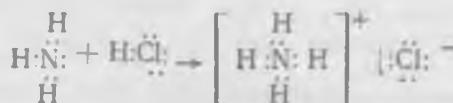
Кислоталар (ёки асослар) кучининг фарқини сездирмайдиган эритувчилар **нивелирловчилар** дейилади. Кислоталар (ёки асослар) кучининг фарқини юқори даражада сездиралиган эритувчилар **дифференцияловчилар** дейилади. Кислоталар учун дифференцияловчи эритувчилар сифатида сирка кислота, этил спирт, ацетон ва шу каби сувга қараганда протонга мойиллиги камроқ бўлган органик эритувчиларни кўрсатиб ўтиш мумкин.

Агар сувсиз сирка кислота кислоталар учун дифференцияловчи эритувчи бўлса, асослар учун нивелирловчи эритувчи булади.

3. Электрон назарияси. Бу назариянн Льюис тақлиф қилған бұліб, асос сифатида химиявий бөг ҳосил булиши учун электрон жуфтини берувчи модда, кислота сифатида еса электрон жуфтларни қабул қылувчи модда—электрон жуфтлари акцептори қабул қылған. Электрон назариясига күра кислота—асос реакцияси донор-акцептор боғланиш ҳосил булишидан иборатдир. Кислота билан асоснинг бирнекишидан *аддуктлар* деб аталувлар түзсімден модда ҳосил бұлади.



Еки



Электрон назария сувли эрітмаларда борадыган нейтраллаңыш, комплекс ҳосил булиш, аминобирикмаларнинг баъзи галогенидлар ҳамда ангидридларнинг сув билан реакцияларинн ўхшаш жараёнлар сифатида қарайды. Электрон жуфтлари донор бўлған моддалар *Льюис асослари*, электрон жуфтлари акцептор бўлған моддалар *Льюис кислоталари* дейилади.

Льюис асосларига баъзи аминобирикмалар (аммиак, алифатик ва ароматик аминлар, галогенид—ионлар, пиридин асослари, хинолин асослари ва ҳоказолар), кетонлар ёки умумий формуласи X_2CO бўлган (X —галоген атоми) бирикмалар киради.

Льюис кислоталарига мисол қилиб бир қатор элементларнинг галогенидлари (BF_3 , AlCl_3 , SiCl_4 ва бошқалар), кумуш, хром, платина каби ҳамда бошқа ионларни — комплекс ҳосил қылувчиларни кўрсатиш мумкин. Буларнинг баъзилари амалий аҳамиятга эгадир.

Кислота—асос реакцияларни ўзининг тез бориши, катализатор қўллашни талаб қиласлиги ва маҳсулот унумининг 100% га қадар етиши билан ажралиб туради. Бундай реакциялар химиявий анализда кўп қўлланилади. Айниқса сувсиз титрлашда жуда қўл келади. Кислота—асос назариясидан анорганик синтезда фойдаланиб, жуда кўплаб янги моддалар олинган. Фторлаш процессидаги синтетик материаллар, биологик актив моддалар, медицина учун зарур препаратлар ва бошқалар бунга мисол бўла олади. Суюқ аммиакда олиб борилувчи бир канча реакциялар ҳам кислота — асос реакцияларидан ҳисобланади. Бошқа йўллар билан олиб бўлмайдиган моддалар—кремний тетрамид, нитролизамид, сульфамид ва шу каби бошқа муҳим бирикмалар шу йўл билан олингандиги кислота—асос назарияснинг фақат назарий аҳамиятга эга бўлиб қолмай, унинг улкан амалий истиқболи борлигидан далолат беради.

6.3. ГИДРОЛИЗ

Модда билан сув орасида содир бўладиган алмашинув реакциясига гидролиз дейилади. Гидролизнинг мазмуни сув таъсирида парчалаш (деструкциялаш) демакдир. Масалан, фосфор (III)

фторид PF_3 сув билан осон реакцияга киришиб, фосфит кислота ва галогенводород ҳосил қиласди:



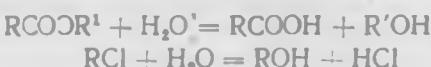
Турли хил синфларга кирувчи бирималар гидролизга учрайди. Айниқса, тузлар гидролизи муҳим аҳамиятга эга.

Тузлар гидролизида кислота ва асослар ҳосил бўлади, гидролиз реакциясига кучсиз кислота билан кучсиз асосдан, кучсиз кислота ва кучли асосдан ёки кучсиз асос билан кучли кислотадан ҳосил бўлган тузлар киришади. Кучли кислота билан кучли асосдан ҳосил бўлган тузлар гидролизга учрамайди, нейтраллиниш бу ҳолда қўйида ифодаланган процесс билан белгиланади:



тескари реакция, яъни сув молекуласининг ионларга диссоциалиниши жуда кам даражада боради. Гидролизда эримайдиган ёки учувчан модда ҳосил бўлиши, дастлабки модданинг охирингача парчаланганинги билдиради. Тузлар гидролизи туфайли бу фер эритмалар мавжуд бўлади.

Органик бирималар кислота ёки ишқорлар иштирокида гидролизланади:



Конкрет мисол тариқасида бир асосли кислота билан бир валентли металдан ташкил топган туз—натрий ацетатни олайлик. Ушбу туз кучсиз кислота билан кучли асосдан ташкил топган бўлиб, унинг гидролизи қўйидагича боради:



ёки ион-молекулар ҳолда ёзсан:



Тенгламадан ушбу мисолда туз аннони гидролизга берилаеттани ва реакция OH^- иони ажралиши билан бораётганлиги кўринади. Аммо сувнинг ион купайтмаси $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}]^-$ доимий каттапик бўлганлиги сабабли OH^- ионларининг купайиб бориши водород ионларининг камайиншига олиб келади. Бундан равшанки, кучсиз кислота билан кучли ишқордан ташкил топган тузлар эритмаси ишқорий муҳитга эга булади.

Шунга ухшаш ҳолда кучсиз асос билан кучли кислотадан ташкил топган туз катиони гидролизга берилади ва натижада реакция водород ионларининг ҳосил бўлиши билан боради:



H^+ ионларининг йиғилиши OH^- ионлари концентрациясининг

камайишига олиб келади. Шундай қилиб, кучсиз асос билан кучли кислотадан ташкил топган тузлар эритмаси кислотали мұхитта эга булади.

Юқорида көлтирилген мисоллардан қүрініб турибдики, эритмада бүлгап тузнинг ҳаммаси эмас, балки маълум қисми гидролизланади. Бошқача қилиб айтганда, эритмада туз билан у ҳосил қыладыған кислота ва асос орасыда мувозанат вужудға келади. Гидролизланадынгандай модданинг қисми—гидролиз даражаси мувозанат константасига ҳамда температура ва туз концентрациясындағы деңгеліктерден залежи болады.

Гидролиз тенгламасини умумий ҳолда ёзамиз. НА—кислота, МОН—асос, МА—улар ҳосил қылған туз. Бунда гидролиз учун құйнудың тенгламасында даражасы мөнде беріледі:



Бу мувозанатнинг константаси құйнудың тенгламасында даражасы мөнде беріледі:

$$K = \frac{[HA] \cdot [MOH]}{[MA] \cdot [H_2O]}$$

Сүв концентрацияси суюлтирилген эритмаларда амалий жиһатдан олганда доимий катталикка эга. $K[H_2O] = K_e$ деб белгилаб гидролиз константаси K ни топамыз:

$$K_e = \frac{[HA] \cdot [MOH]}{[MA]}$$

Гидролиз константаси қийматы тегишлича тузнинг гидролиз-да киришиш хусусияттің белгілілігі.

Кучсиз кислота билан кучли асосдан ташкил топған туз учун гидролиз константаси кислотанинг диссоциланиш константаси $K_{\text{кисл}}$ билан құйнудың тенгламасында беріледі:

$$K = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл}}}$$

Ушбу тенгламадан $K_{\text{кисл}}$ қанчалик кичик бұлса, K_e шунчалик катта бўлиши күрініб турибди. Бошқача сўз билан айтганда кислота қанчалик кучсиз бўлса, унинг тузлари шунчалик юқори даражада гидролизланади.

Кучсиз асос билан кучли кислотадан ташкил топған тузлар учун юқоридағыда берілген құйнудың тенгламасында даражасы $K_{\text{асос}}$ билан құйнудың тенгламасында беріледі:

$$K = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{асос}}}$$

Бинобарин асос қанчалик кучсиз бўлса, у ҳосил қылған тузлар шунчалик юқори даражада гидролизланади.

Күчсиз кислота билан күчсиз асосдан ташкил топган тузлар учун гидролиз константаси кислота ҳамда асосларнинг диссоциалиши константаси билан қўйнадигча боғланади:

$$K_s = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{дисс}}}$$

Гидролиз даражаси туз табнати, унинг концентрацияси ва температурага боғлиқ бўлади.

Гидролиз саноатда ва табнат ҳаётида муҳим аҳамиятга эга: саноатда спиртлар, феноллар, ўсимлик мойлари ва ҳайвон ёғидан юқори алифатик кислоталар олинади. Мураккаб эфирлар, гликозид ва амид болгари гидролизи тирик организмлар ҳаёт фолиятида муҳим роль ўйнайди.

7-БОБ. ЭЛЕКТРОХИМИЯВИЙ ПРОЦЕССЛАР

Химия технологиясида электр токи билан боғлиқ бўлган кўпгина процесслар учрайди. Электрохимия заводлари, электрохимия комбинатлари ва ишлаб чиқариш бирлашмаларнда ана шундай процесслар амалга оширилади. Реакция натижасида электр токи ҳосил бўлувчи процесс ҳам учрайди.

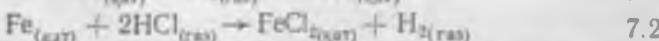
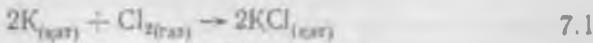
Электр токи билан боғлиқ бўлган химиявий реакциялар орасидаги боғланишларни электрохимия ўрганилади.

Электрохимиявий процесс саноатда, техника ва турмушда кенг тарқалган. Электр батареялар, аккумуляторлар тайёрлаш, металларни электр токи ёрдамида ажратиб олиш, металл қопламалар олиш учун металларни чўктириш, металлар коррозияси каби ва бошқа қатор электрохимиявий процесслар шулар жумласидандир.

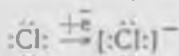
Электр токи электр зарядларининг кўчиши билан боғлиқдир. Шу сабабли электрохимияда электронларнинг бир моддадан иккинчисига ўтиши билан боғлиқ бўлган реакциялар ўрганилади. Бундай реакциялар оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ишлайди.

7.1. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Бир қатор реакцияларда иштирок этаётган элементларнинг валентликлари ўзаргани тажрибаларда исботланган:



Калий ва хлор атомлари ўзаро бириниб, KCl ҳосил бўлиш реакцияси калий атомидан хлор атомнга электрон кўчиш билан боради. Ушбу реакцияни икки процесснинг амалга ошуви деб қараш мумкин:



*Чиқи мув
мичниш*

Ушбу процессларнинг ҳар бирини ярим реакция дейилади. Ана шу ярим реакциялар йигиндиси, яъни нейтрал атомлардан ион ҳолатдаги заррачаларнинг ҳосил бўлиши тўлиқ реакция ҳисобланади:



Шундай қилиб электрон йўқотиш билан борадиган реакциялар оксидланиш, электрон қабул қилиш билан борадиган реакциялар эса қайтарилиш реакциялари дейилади. Оксидланишини оксидланиш даражасининг ошуви, қайтарилишни эса оксидланиш даражасининг камайинши билан борадиган процесс деб белгиласа бўлади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларда оксидланишга сабаб буловчи модда оксидловчи дейилади. Оксидловчи электронни биритириб ўзи қайтарилади. Шунингдек, қайтарилишни вужудга келтирувчи модда қайтарувчи дейилади. 7. 2 реакцияда водород хлорид HCl —оксидловчи, темир Fe эса қайтарувчи. Реакцияда қайтарилувчи модда доимо оксидловчи, оксидланувчи модда эса қайтарувчи ҳисобланади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари айни вақтда биргаликда содир бўлади. Даврий жадвалдаги элементларнинг оксидловчилик ва қайтарилувчилик хоссалари ҳам даврий равишда аниқланган.

7.2. ОКСИДЛАНИШ ДАРАЖАСИ

Молекулаларда атомларнинг оксидланиш даражасини аниқлашда уларнинг тузилиш формуласидан фойдаланиш мумкин. Аммо амалда бу йўл кам қулланилади. Оксидланиш даражасини аниқлашда қўйидаги қондаларга риоя қилиш зарур.

1. Модданинг элемент ҳолатидаги оксидланиш даражаси нолга teng. Na , Cl_2 , N_2 ва P_4 да ҳар бир атомнинг оксидланиш даражаси нолга teng, чунки бое ҳосил бўлишида иштирок этатгандан электронлар атомлар орасида баравар тарқалади.

2. Бирнкамаларда, купроқ электрманфийликка эга элементларнинг оксидланиш даражаси манфий, камроқ электрманфийликка эга бўлганларининг оксидланиш даражаси мусбат деб қабул қилинади. Оксидланиш даражасининг абсолют катталиги элемент валентлигига яқинроқ бўлади ёки унинг атомларини ҳосил ки-лувчи боғлари орасида жойлашган электрон жуфтлари сонига тенг бўлади.

3. Ҳар бир молекула ёки молекуляр ионда барча атомларнинг манфий ва мусбат оксидланиш даражалари йигиндиси молекуляр қисидаги умумий зарядга teng бўлиши керак.

Д. И. Менделеев даврий жадвалидан маълум қонуниятлар асосида элементларнинг оксидланиш даражаларини билиб олиш мумкин.

7. 1. жадвалда баъзи элементларнинг реакцияларда кўпроқ учрайдиган оксидланиш даражалари келтирилган. Жадвал маълумотларидан кўринниб турибдики, элементларда битта, иккита, учта, тўртта, беш ва ҳатто олтига оксидланиш даражаси

ҳам булиши мүмкін. Бу жиҳатдан азот, марганец, бром ва бошқа элементлар диққатта сазовор. Элементларнинг юқори ва қўйи оксидланиш даражаси атомнинг тартиб номери билан даврий равишда боғлиқ эканлиги ҳам яқъол кўриниб турибди. Ишқорий металлар бирикмаларида оксидланиш даражалари +1 га тенг. Бу элементлар бошқа элементлар билан бирикб химиявий боф ҳосил қилишида битта электрон бериб, мусбат зарядланган ионга айланади. 2A группа элементлари +2 оксидланиш ҳолатида, 3A группадаги табнатда кўп учрайдиган алюминий доимо +3 га тенг булган оксидланиш даражасини намоён қиласди.

7.1-жадвал

Даврий жадвалдаги дастлабки элементларнинг оксидланиш даражаси

Элемент	Атомнинг тартиб номери	Оксидланиш даражаси
Литий	3	+1
Бериллий	4	+2
Бор	5	+3
Углерод	6	+2; +4; -4
Азот	7	+1; +2; +3; +4; +5; -3
Кислород	8	-2
Фтор	9	-1
Натрий	11	+1
Магний	12	+2
Алюминий	13	+3
Кремний	14	+4; -4
Фосфор	15	+5; -3
Олтингурут	16	+4; +6; -2
Хлор	17	+7; -1
Калий	19	+1
Кальций	20	+2
Скандиний	21	+3
Титан	22	+3; +4
Ванадий	23	+4; +5
Хром	24	+2; +3; +6
Марганец	25	+2; +3; +4; +5; +6; +7
Темир	26	+2; +3
Кобальт	27	+2; +3
Никель	28	+2; +3
Мис	29	+1; +2
Рух	30	+2
Галлий	31	+3
Германний	32	+2; +4; -4
Мишъяк	33	+3; +5; -3
Селен	34	+4; +6; -2
Бром	35	+1; +3; +5; -1
Криптон	36	+4

Кучли электромагнитий элемент бўлган фтср дсмо — 1 га тенг оксидланиш даражасига эга қиласди. Кислоред есссан — 2 га тенг оксидланиш ҳолатида учрайди. Фақат персқисидларда ушбу қондадан чет-

га чиқилади. O_2^2- пероксид ионида ва пероксидлар молекулаларида кислороднинг оксидланиш даражаси — 1 га тенг бўлади.

Шундай қилиб, бирор бирикмани бутунлай ионларга айланган деб фараз қилингандан унинг таркибидаги исталган элементнинг шартли заряди айни элементнинг оксидланиш даражаси деб қабул қилинади.

Оксидланиш даражасини аниқлашда кислороднинг оксидланиш даражаси доимо — 2 га, водородники эса +1 га тенглигидан фойдаланилади. Эркин элементларнинг оксидланиш даражаси нолга тенг бўлади.

Сувда водороднинг оксидланиш даражаси +1, кислородники — 2 дир. Ош тузи $NaCl$ да натрийники +1, хлорники — 1 дир. Калий перманганат ($KMnO_4$) да Сўлган марганец атомининг оксидланиш даражаенни аниқлаш учун кислороднинг оксидланиш даражаси — 2 га тенглигини ҳисобга олиб, қўйидаги тенглиамадан фойдаланиш мумкин: $K^{+} MnO_4^{-}$

$$1 + x + 4(-2) = 0; \\ x = +7.$$

x — марганецнинг оксидланиш даражаси.

Калий перманганат $KMnO_4$ да марганецнинг оксидланиш даражаси +7 га, сульфат SO_4^{2-} ионида олтингуругуртнинг оксидланиш даражаси +6 га, NO_3^- ионида газтнинг сксидланиш даражаси +5 га тенг. Метан CH_4 да углероднинг оксидланиш даражаси —4 га, углероддиоксид (CO_2) да +4, формальдегид (CH_2O) да нолга, чумоли кислота ($HCOOH$) да +2 га ва этиленда эса —2 га тенгdir. Бунинг боиси «оксидланиш даражаси»нинг формал тушунча эканлигидадир. Бунда қутбли ва ковалент бирикмалар ҳам ионли бирикмалар сифатида қаралади, яъни у ҳақиқий бояганиншларни ифодаламайди. Шундай бўлса-да, бу тушунча анчагина масалаларни ҳал қилишда қўл келади. Реакцияга кираётган модданинг қайси бири оксидловчи, қайси бири қайтарувчи эканлигини билб олишга ёрдам беради.

7.3. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ ТУРЛАРИ

Бундай реакцияларнинг уч тури маълум бўлиб, булар қўйидаги гилардир:

- 1) Молекулаларро (ионлараро) реакциялар;
- 2) Молекула (ион)нинг ўзида содир буладиган оксидланиш-қайтарилиши процесслари;
- 3) Оксидловчилик ва қайтарувчилик вазифаларини мазкур атомининг ўзи бажарадиган диспропорцияланиш реакциялари.

Биринчи турдаги реакцияларда оксидловчи элемент бир модда таркибида, қайтарувчи элемент эса иккинчи модда таркибида бўлади. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари бораётганда ҳар хил молекулалардаги элементларнинг оксидланиш даражаси ўзгаради:



Бунда никелнинг оксидланиш даражаси пасаяди, углеродники ортади.

Иккинчи тур реакцияларда айни бир молекула таркибига ки-
рувчи турли элементларнинг оксидланиш даражаси ўзгаради.
Қуйидаги реакцияда



Хлор иони Cl^{+5} оксидловчи, кислород иони O^{-2} эса қайтарувчи бў-
линб иштирок этади.

Учинчи турга киравчи диспропорцияланиш реакциясига мисол
қилиб, лабораторияда тоза азот олишда қўлланиладиган аммоний
нитритнинг парчаланишини кўриш мумкин:



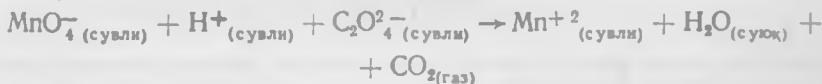
Бу ерда NH_4^+ иони оксидланиб, NO_2^- иони эса азотга айланниб қайта-
рилади.

7.4 ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ ТЕНГЛАМАЛАРИНИ ТУЗИШ

Оксидланиш-қайтарилаш реакциялари тенгламаларини тузиш-
да маълум қоидаларга риоя қилинади. Йўқотилган электронлар
сони қабул қилинган электронлар сонига тенг бўлиши, элементлар
сонининг реакциянинг чап ва ўнг томонда бир-бирига тенг келиши
(зарядларнинг алгебранк йигиндиси ҳар икки томонда тенглигиги)
ва реакция натижасида ҳосил бўлган кислород иони O^{2-} кислотали
муҳитда водород ионлари билан бирнишиб сувга айланниши, ишқорий
ёки нейтрал муҳитда гидроксид ионлари ҳосил булиши-
ни ҳисобга олиш керак бўлади. Тенгламаларни тузишда икки усул
қўлланилади.

1. Электрон баланс усули. Қайтарувчи йўқотган умумий электронлар
сони оксидловчи қабул қилиб олган электронлар сонига тенглаштирилади. Оксидланиш-қайтарилиш процессининг ҳар бир
босқичи учун ионли тенгламалар тузилиб, булар тегишли коэффи-
циентларга кўтарилади ва бир-бирларига қўшилган ҳолда улар-
нинг йигиндиси топилади. Бу усул оксидланиш даражасини хи-
собга олиш усули деб ҳам юритилади.

Буни қуйидаги мисолда кўриб чиқамиз:



Бу реакция тенгламасини тузиш учун қўйидагича иш тутамиз:

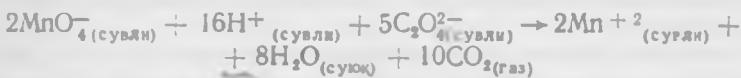
а) тенгламанинг икки томонида ҳар бир элементнинг ўзгарган ок-
сидланиш даражасини аниқтаймиз, яъни бу билан қайси элемент оксид-
ланаётгани ёки қайтарилаётганини билиб оламиз. Юқоридаги мисол-
да тенгламанинг ҳар икки томонида водороднинг оксидланиш даражаси
+ 1 га тенг, кислороднинг оксидланиш даражаси — 2 га тенг —
буларнинг иккаласи ҳам оксидланмаяпти ёки қайтарилмаяпти. Аммо
марганецнинг оксидланиш даражаси MnO_4^- да + 7 дан Mn^{+2}

гача үзгәрепти, углероднинг оксидланиш даражаси $C_2O_4^{2-}$ да + 3 дан CO_2 да +4 га кутарилалыпти.

б) оксидланишда ёки қайтарилишда ҳар бир элементнинг оксидланиш даражаси үзгаришини аниқтаймиз. Марганецнинг оксидланиш даражаси бешта бирликка; углеродники эса битта бирликка үзгәрепти. Аммо $C_2O_4^{2-}$ таркибида иккита углерод атоми борлигидан ҳар бир углероднинг оксидланиш даражаси бир $C_2O_4^{2-}$ ионига ҳисобланганда углероднинг тұла оксидланиш даражаси иккиге тең болады.

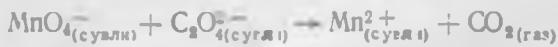
в) Иккінчи босқычдаги оксидланиш даражаларининг үзгаришини ҳисобга олған қолда оксидловчи ва қайтарувчилар оксидланиш даражаларининг баравар ортиши ва камайишини таъминловчи моллар сочининг нисбатини аниқтаймиз. Бу $C_2O_4^{2-}$ иони томонидан тортиб олинувчи ва MnO_4^- томонидан бириктириб олинувчи электронлар сонига тең болади. Шунда ионлар нисбати $5C_2O_4^{2-} : 2MnO_4^-$ каби болади, умумий оксидланиш даражаси марганец учун $10:2 \times 5$ га ва углерод учун эса $5 \times 2 \times 1$ га тең болади.

г) оксидланаётган ва қайтарилаётган моддалар коэффициентлари аниклангандан кейин қолтан элементлар атомлари сони тенгглаштирилади. Юқоридаги мисолда $5C_2O_4^{2-}$ иони 10 та углерод атомига эта, бу тенгламанинг үнг томонида 10 та CO_2 жойлашувини тақозо этади. Тенгламанинг чап томонида 28 та кислород атоми ($2MnO_4^-$ да 8 та ва $5C_2O_4^{2-}$ да 20 та) бўлиб, унинг үнг қисмига 8 молекула сув үрнашганда 28 та кислород атоми ($8H_2O$ да 8 та ва 10 та CO_2 да 20 та) жойлашади. 8 молекула сувнинг тенгламанинг үнг томонида жойлашви чап томонда 16 та H^+ ни жойлаштириши тақозо қиласи:



2. Ярим реакциялар (ион-электрон) усулі. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялары тенгламаларини ярим реакциялар ёрдамида тузиш усулини перманганат иони MnO_4^- билан оксалат иони $C_2O_4^{2-}$ орасида кислотали мұхитда борадиган реакция мисолида кўриб чиқамиз.

$C_2O_4^{2-}$ нинг нордон эритмасига MnO_4^- қушылганда бу перманганат ионининг құнғир-бинафша ранги йүқолади. Бунда эритмадан углерод диоксиди (CO_2) ажralиб чиқиб эритма Mn^{2+} учун характерлы бўлган оч-қизғыш рангга ўтади. Тўлиқ бўлмаган реакция тенгламасини куйидагича ифодалаш мумкин:



Амалда бу реакция водород ионлари (H^+) концентрациясининг камайиши ва сув ҳоснін бўлиши билан бориши аниқланган. Бунга реакция тенгламасини тушиб, тұла ишонч ҳосил қиласа бўлади. Бунинг учун уч босқычдан иборат қуйидаги ишни бажаришимиз лозим.

Еиринчи босқичда бирида оксидловчи, иккінчісіда қайтарувчи иштирок этадиган иккита ярим реакция ёзилади:



Иккінчи босқичда ҳар бир ярим реакция охирнга етказилиб, алоҳида алоҳида тенглашади. Реакция кислотали мұхитда олиб борылғанда водород ва кислород атомлары сонини тенглаштириш учун реагентларга ёки реакция маҳсулоттарынан H^+ ва H_2O , ишқорий мұхитда эса OH^- ва H_2O құшилади. Перманганат ион иштирок этәтгандан ярим реакцияда тенгламанинг иккі томонида биттадан марганец атоми бор. Аммо тенгламанинг чап қисмінде түртта кислород атоми булиб, үнг томонида битта ҳам ийүқ. MnO_4^- да бұлған түртта кислород атомларын тенглаштириши мақсадида маҳсулоттар қаторини түрттада сув молекуласи билан тұлдірилади:



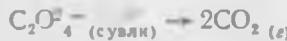
Олдинги бажарған амаларымиз натижасыда маҳсулоттар орасыда вұжудға келған саккыз водород атомини тенглаштириш учун реагентларға саккыста H^+ ионини құшамыз:



Бу босқичда тенгламанинг иккі қисмінде ҳар бир элемент атомлари сони бир хил булиб, зарядларни тенглаштириш керак, холос. Реагентлар заряди $+8 - 1 = +7$ га тенг бұлған холда, маҳсулоттар заряди $2 + 4 (0) = 2$ дир. Зарядларни тенглаштириш учун тенгламанинг чап қисмінде бешта электрон құшиш (марганецнинг оксидланиш даражасы +7 дан +2 гача үзгәради, яғни у беш электронни биректириши керак):



Оксалат ион учун ҳам шундай амални бажариб, ярим реакцияни ифодалаймиз:



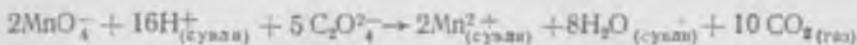
Зарядларни тенглаштириш учун сұнгғы тенгламанинг үнг қисмінде 2 электрон құшамыз:



Учинчи босқичда ҳар бир ярим реакция тенгламасынің реакция биректириб олаётгандан ҳамда иккінчи реакция ажрататын электронлар сонига тенгловчи күпайтын мисолда перманганат — ионлы ярим реакцияни 2 га, оксалат ионлы ярим реакцияни 5 га күпайтыриш керак:

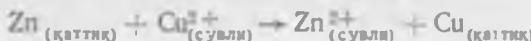


Шундай қилиб, ярим реакциялар тенгламаларининг йиғиндиси тұлаңтегламаны ташкил этади:



7. 5. ГАЛЬВАНИҚ ЭЛЕМЕНТЛАР

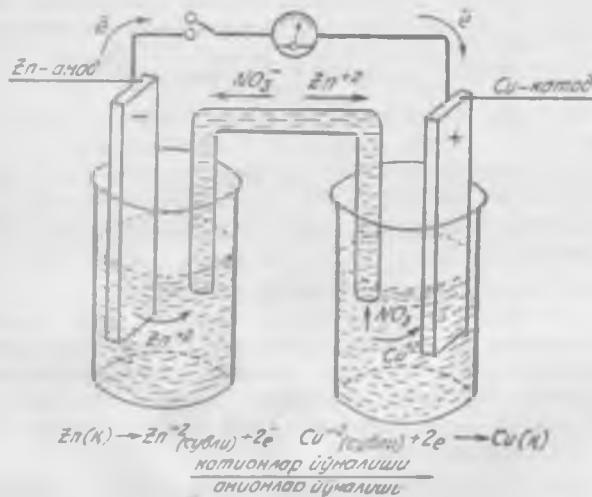
Ўзи-ўзидан борадиган ҳар қандай оксидланиш-қайтарилиш реакциясида ажраби чиқадиган энергияни электр ишини бажариш учун йўналтириса бўлади. Бу гальваник элементларда амалга оширилади. Электронлар кўчиши реагентлар орасида бормай, ташкир орқали ўтувчи мослама ана шундай элемент ролини бажара олади. Агар рух пластинка олиб уни мис ион (Cu^{2+}) бўлган эритмага солинса, юқорида айтилган ўзи-ўзидан борувчи реакцияни кузатиши мумкин. Реакция сунгидаги Cu^{2+} ионлари учун характерли бўлган эритманинг зангори ранги йўқолади ва рух метали юзасида металл ҳолдаги мис чука бошлайди. Бир вақтнинг ўзида рух эрий бошлайди:



7.1. расмда Zn силен Cu^2+ ишлатилувчн гальваник элемент схемаси күрсатылган. Бу ерда мис ташқи занжир орқали келаётган электронлар хисобига қайтарилади.

Ташқи занжир орқали боғланган икки металл элементи электродлар деб юритилади. Оксидланиш борадиган электрод анод, қайтарилиш борадиган электрод эса катод дейилади. Анод манфий электрод, катод эса мусбат электрод бўлиб хизмат қиласди.

Металлар сув ва туз эритмасига туширилганда уларнинг усткиси кисмидаги ионларига сув молекулалари ўзининг манфий кутбла-



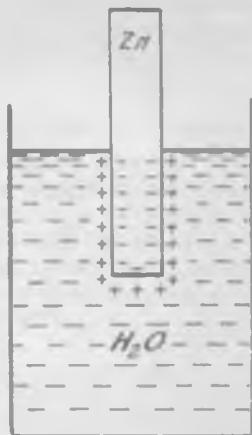
7.1-расм. Гальваник элементтегиң ишлаш схемасы.

ри билан таъсир этиб, металл ионларини ажратиб олади. Бу пайтда сувда металл ионларининг гидратлари ҳосил бўлади (7.2-расм). Металл пластинка юзаси манфий зарядланиб қолади. Бунинг натижасида сувга ўтган ионлар металл атрофини қуршаб олиб, қўш электр зарядлари қаватини вужудга келтиради. Натижада металл билан сув чегарасида турли кучдаги потенциаллар пайдо бўлади. Вужудга келган потенциаллар фарқи электрод потенциали деб юритилади. Металлар (ёки уларнинг пластинкалари) ўз тузлари эритмасига туширилганда ҳам потенциаллар фарқи вужудга келиши мумкин. Активлик қаторида водороддан олдин жойлашган металлар ўз тузлари эритмасига туширилганда эритмага ионлар ажралиб чиқади. Водороддан кейин жойлашган металлар ўз тузларн эритмасига мусбат зарайга эга бўлади. Металлар актив бўлмаганидан эритмага электрон чиқара олмайди. Уларнинг эркин электронларини эритмада бўлган металл ионлари қабул қилиб нейтралланади ва металл юзасига тўпланади. Металл электроилари сони үзидаги мусбат ионлар сонидан камайиб кетганини сабабли металл мусбат зарядланади, анионлар мўллиги сабабли эритма манфий зарядланади. Шу сабабли бир қанча металларнинг потенциаллари мусбат бўлади.

Металл иони концентрацияси 1 и булган эритмага мазкур металл туширилганда вужудга келадиган потенциал нормал электрод потенциал (E^0) дейилади. Потенциалларни улчашда бирлик қилиб нормал водород потенциал, стандарт электрод сифатида эса нормал водород электрод қабул қилингандир.

Металларнинг нормал потенциалларини назарда тутиб, уларни тартиб билан бир қаторга қўйилса, водороднинг бир томонида манфий потенциалга эга металлар, иккинчи томонида эса мусбат потенциалли металлар жойлашади. Бу металларнинг кучланиш қаторидан иборат бўлиб, активлик қатори деб ҳам аталади. Нормал потенциалларни аниқлаб, металларнинг активлигини билиб олса бўлади. Актив металларнинг потенциаллари манфий бўлиши билан характерланади. 7.2-жадвалда металларнинг нормал шароритдаги (25°C) стандарт электрод потенциаллари келтирилган. Нормал потенциаллар орқали нормал электродлардан ташкил топган турли гальваник элементларнинг электр юритувчи кучини ҳисоблаб топиш мумкин.

Гальваник элементнинг электр юритувчи кучи (Э. Ю. К.) электронларни ташқи занжир бўйича ҳаракатлантирувчи ҳаракат кучи (электр босими) демакадир. Э. Ю. К. электр кучланиш бирлиги (вольт) да ўлчанади ва гальваник эле-



7.2-расм. Қўш электр қаватиниң ҳосил бўлиши.

МЕНТ КУЧЛАНИШИ ёки ПОТЕНЦИАЛИ ДЕБ ЮРИТИЛАДИ. 1 КУЛОНГА ТЕНГ ЗАРЯД 1 Ж ЭНЕРГИЯ ОЛИШИ УЧУН ТЕНГ БУЛГАН Э. Ю. К. БУЛИБ, ҚҮЙИДАГИЧА ИФОДАЛАНАДИ:

$$1 \text{ В} = 1 \frac{\text{Ж}}{\text{Кл}}$$

Гальваник элемент стандарт шаронтда ишлаганда E° билан ифодаландыган стандарт Э. Ю. К. ни вужудга келтирилади:



7.2 -жадвал

Металларнинг стандарт потенциаллари (E°)

(сувили эритмада. волт хисобида)

Электродлар	E°	Электродлар	E°	Электродлар	E°
Ag^+	+ 0,799	Fe^{2+}	- 0,440	Pb^{2+}	- 0,126
Al^{3+}	- 1,66	Fe^{3+}	+ 0,771	Sn^{2+}	- 0,136
Ba^{2+}	- 2,90	2H^+	+ 0,009	Sn^{4+}	+ 0,154
Ca^{2+}	- 2,87	Hg^+	+ 0,789	In^{2+}	- 0,763
Cd^{2+}	- 0,403	2Hg^{2+}	+ 0,920	Au^+	+ 1,7
Ge^{2+}	+ 1,61	Hg^{2+}	+ 0,854		
Co^{4+}	- 0,277	K^+	- 2,925		
Co^{3+}	+ 1,842	Li^+	- 3,05		
Cr^{3+}	- 0,74	Mg^{2+}	- 2,37		
Cu^+	+ 0,337	Mn^{2+}	- 1,18		
Cu^{2+}	+ 0,521	Na^+	- 2,71		
		Ni^{2+}	- 0,28		

Бундай рух — мис гальваник элементтинг Э. Ю. К. ини топиш учун мусбат потенциалдан манғый потенциални айриш керак бўлади: $0,34 - (0,763\text{В}) = 1,103\text{В}$. Электр юритувчи куч иккала потенциал фарқининг алгебраик йигиндинислан келиб чиқади.

Химиявий процесслар ҳам ўз потенциаллари билан характерланадч. Механик (гравитацион) потенциал каби ўзи борадиган процессларда у камайди. Бириншиларнинг ҳаракатлантирувчи кучи тамомланиши орқасида потенциал минимумгага етади. $p, T = \text{const}$ бўлганда химиявий процессларнинг ҳаракатлантирувчи кучи бўлган потенциални изобар-изотермик потенциал ёки қисқача қилиб изобар потенциал дейиш қабул қилинган. Унинг Гиббс энергияси (G) ҳам деб юритилади. Мана шу потенциалнинг камайиши процесс йўлига, унинг «химиявий траекториясига» боғлиқ бўлмайди ва реакция ёрдамида мазкур ҳолатдан мувозанат ҳолатга ўтиш учун сарфланиши зарур максимал ишга тенг бўлади: $-\Delta G = A'_{\text{макс}}$.

Процесси принципиал амалга ошириш шарти, яъни реакциянинг ўз-ўзидан тұгри йұналиши (иш сарфланмаган ҳолда) мумкинligини қуйндаги тенгсизлик билан ифодаланади:

$$\Delta G_{p,T} < 0$$

$\Delta G > 0$ бұлғанда процесси принципиал үтказиб бұлмаслиги тушунилади.

Гиббс энергиясининг ўзгаришини тажрибалар ёрдамнда аниқлаш мумкин. Гальваник элементлардан фойдаланиб, электр юритувчи кучни улчаш оксидланиш-қайтарилиш реакцияларыда ΔG ни аниқлашынг көңг құлланилады. ΔG ни аниқлаш учун мис (II)-сульфат әртмасидан рух мисни сиқиб чиқарнған реакциясина күриб чиқамыз:



Бу реакция термостатда, яъни доимий босим ва температура ($P = 100$ кПа, $t = 25^\circ C$) да олиб борилғанда Гесс қонуныга биноан қуйндагича иссиқлик эффектига эга болади:

$$\Delta H = (\Delta H)_{ZnSO_4} - (\Delta H_f)_{CuSO_4} = (-1065) - (844) = -221 \text{ кДж}$$

Шу реакция гальваник элементта үтказилғанда рух пластинкасина рух сульфат әртмасига, мис пластинкасина эса мис сульфат әртмасига түшириб құйилади. Ҳар иккала ярим элементни ток үтказувчи әртма билан түлдірілған U — симон нағ билан туташтырылса, гальваник элемент (Даниел — Якоби элементи) вужудға келади. Биринчи ярим элементта оксидланиш реакцияси амалга ошади:



Иккінчи ярим элементта қайтарилиш реакцияси кетади:



Ток ҳосил бўлиш реакцияси қуйндагича ифодаланади:



Бунда рух ўзининг 2 электроннин мисга бериб, мусбат зарядданаётгандыгини, мис эса уларни қабул қылған нейтралданаётгандыгини ва сульфат ионлар ташқи занжир орқали ҳаракатланадаётган электронлар йұналишига қарши томонга кетаётганини билиб олиш мумкин.

Гальваник элементтеги электр юритувчи кучи компенсацияланғанда максимал иш бажарилади. Бу ҳолатда токнинг бажарған иши учун қуйндагича тенглама ёсса бўлади:

$$-\Delta G = nFE \quad (7.3)$$

Шундай қылнб, оксидланиш-қайтарилиш процессларыда Гиббс энергиясининг ўзгариши гальваник элементлар электр юритувчи кучи манбан булиб хизмат қиласи. E ни үлчаб, 7.3 тенгламадан гальваник элементда бораётган реакция учун ΔG ни ҳисоблаб чиқарыш мумкин.

Гальваник элемент ёрдамида реакциянинг «эркин» энергиясини назарий жиҳатдан тұла равища электр энергиясига айлантириш мумкин.

мент кучланиши ёки потенциали деб юритилади. 1 күлонга тенг заряд 1 Ж энергия олиши учун тенг бўлган Э. Ю. К. бўлиб, қўйидагича ифодаланади:

$$1 \text{ В} = 1 \frac{\text{Ж}}{\text{Кл}}$$

Гальваник элемент стандарт шароитда ишлаганда E° билан ифодаланадиган стандарт Э. Ю. К. ни вужудга келтирлади:



7.2 -жадвал

Металларнинг стандарт потенциаллари (E°)

(сувили эртмада, вольт ҳисобида)

Электродлар	E°	Электродлар	E°	Электродлар	E°
Ag^+	+ 0,799	Fe^{2+}	- 0,440	Pb^{2+}	- 0,126
Al^{3+}	- 1,66	Fe^{3+}	+ 0,771	Sn^{2+}	- 0,136
Ba^{2+}	- 2,90	2H^+	+ 0,009	Sn^{4+}	+ 0,154
Ca^{2+}	- 2,87	Hg^+	+ 0,789	In^{2+}	- 0,763
Cd^{2+}	- 0,403	2Hg^{2+}	+ 0,920	Au^+	+ 1,7
Ge^{2+}	+ 1,61	Hg^{2+}	+ 0,854		
Co^{4+}	- 0,277	K^+	- 2,925		
Co^{3+}	+ 1,842	Li^+	- 3,05		
Cr^{3+}	- 0,74	Mg^{2+}	- 2,37		
Cu^+	+ 0,337	Mn^{2+}	- 1,18		
Cu^{2+}	+ 0,521	Na^+	- 2,71		
		Ni^{2+}	- 0,28		

Бундай рух — мис гальваник элементнинг Э. Ю. К. ини топиш учун мусбат потенциалдан манғий потенциални айриш керак булади: $0,34 - (0,763\text{В}) = 1,103\text{ В}$. Электр юритувчи куч иккала потенциал фарқининг алгебраик йигинди билан келиб чиқади.

Химиявий процесслар ҳам уз потенциаллари билан характерланади. Механик (гравитацион) потенциал каби узи борадиган процессларда у камаяди. Биринчишнинг ҳаракатлантирувчи кучи тамомланиши орқасида потенциал минимумга етади. $p, T = \text{const}$ бўлганда химиявий процессларнинг ҳаракатлантирувчи кучи бўлган потенциални изобаризотермик потенциал ёки қиққача қилиб изобар потенциал дейиш қабул қилинган. Унинг Гиббс энергияси (G) ҳам деб юритилади. Мана шу потенциалнинг камайиши процесс йўлига, унинг «химиявий траекториясига» боғлиқ бўлмайди ва реакция ёрдамида мазкур ҳолатдан мувозанат ҳолатга ўтиш учун сарфланиши зарур максимал ишга тенг бўлади: $-\Delta G = A'_{\text{макс}}$.

Процессни принципиал амалга ошириш шарты, яъни реакциянинг ўз-ўзидан тұғри йұналиши (ищ сарфланмаган ҳолда) мүмкінлегини құйидаги тенгсизлік билан ифодаланади:

$$\Delta G_{p,T} < 0$$

$\Delta G > 0$ бұлғанда процессни принципиал үтказиб бұлмаслиги тушунлади.

Гиббс энергиясининг ўзгаришини тажрибалар ёрдамида аниклаш мүмкін. Гальваник элементлардан фойдаланыб, электр юритувчи күчни ўлчаш оксидланиш-қайтарилиш реакцияларыда ΔG ни анықлашынг көңг құлланиладиган усулларидан бири ҳисобладади. ΔG ни аниклаш учун мис (II)-сульфат эритмасидан рух мисни сиқиб чиқарып реакцияның күриб қызығыз:



Бу реакция термостатда, яъни доимий босым ва температура ($P = 100$ кПа, $t = 25^\circ C$) да олиб борилғанда Гесс қонунига биноан құйидаги иессиқлик эффектиге ега бўлади:

$$\Delta H = (\Delta H)_ZnSO_4 - (\Delta H_t)_{CuSO_4} = (-1065) - (844) = -221 \text{ кДж}$$

Шу реакция гальваник элементда үтказилғанда рух пластикасини рух сульфат эритмасига, мис пластинкасини эса мис сульфат эритмасига туштириб қўйилади. Ҳар иккала ярим элементни ток үтказувчи эритма билан түлдирилган U — симон най билан туташтирилса, гальваник элемент (Даниел — Якоби элементи) вужудга келади. Биринчи ярим элементда оксидланиш реакцияси амалга ошади:



Иккинчи ярим элементда қайтарилиш реакцияси кетади:



Ток ҳосил булиш реакцияси құйидаги ифодаланади:



Бунда рух үзининг 2 электронини мисга бериб, мусбат зарядланаётгандын, мис эса уларни қабул қилиб нейтралданаётганини ва сульфат ионлар ташқи занжир орқали ҳаракатланадаётган электронлар йұналишига қарши томонга кетаётганини билиб олиш мүмкін.

Гальваник элементнинг электр юритувчи күчи компенсацияланғанда максимал иш бажарилади. Бу ҳолатда токнинг бажарған иши учун құйидаги тенглама ёсса бўлади:

$$-\Delta G = nFE \quad (7.3)$$

Шундай қилиб, оксидланиш-қайтарилиш процессларида Гиббс энергиясининг ўзгариши гальваник элементлар электр юритувчи күчи манбасын бўлиб хизмат қиласи. E ни ўлчаб, 7.3 тенгламадан гальваник элементда бораётган реакция учун ΔG ни ҳисоблаб чиқарып мүмкін.

Гальваник элемент ёрдамнда реакциянинг «эркин» энергиясини назарий жиҳатдан тұла равишда электр энергиясига айлантириш мүмкін.

Хозирги вақтда электр токининг химиявий манбаларидан бўлган ёқилғи элементлари яратиш борасида кенг ишлар олиб борилмоқда. Тез оксидланувчи водород, гидразин каби ва бошқа моддалар ёқилғи сифатида амалий аҳамият касб этмоқда.

Гальваник элементлар хизматидан ҳаммамизга маълум бўлган автомобилларда, самолёт, пароход, тепловоз ва бошқа транспорт воситаларнда фойдаланилди. Улар саноат корхоналаридан, техника ва ҳалқ хўжалигининг турли соҳаларида ҳам кенг қўлланилиши маълум. Электр токининг химиявий манбаларидан бундан буён ҳам кенгроқ фойдаланиш кўзда тутилмоқда.

Оксидланиш-қайтарилиш процесслири потенциалининг концентрацияга боғлиқлиги. Ностандарт шароитда ишловчи гальваник элемент электр юритувчи кучи E° ни температура ва маҳсулотлар концентрацияси орқали ҳисоблаб чиқариш мумкин. Бундай ҳисобларни ΔG билан ΔG° ни боғловчи қўйидаги тенглама орқали амалга ошириш мумкин:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2,303RT \lg C \quad (7.4)$$

7. 4 тенгламага биноан, $\Delta G = -nFE$ сабабли қўйидагини ёза оламиз:

$$-nFE = -nFE^\circ + 2,303RT \lg C \quad (7.5)$$

Бу тенгламани E бўйича ечамиз:

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{nF} \lg C \quad (7.6)$$

Бу нисбат Нернст тенгламаси номи билан маълум. 298 К да 2,303 RT/F катталиги 0,0591 В га тенг бўлганилиги сабабли Нернст тенгламасини оддийроқ кўринишда ифодалаш мумкин:

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \lg C \quad (7.7)$$

Ушбу тенгламани:



$E^\circ = 1,10$ В реакцияга қўллаб кўрамиз. Бу ерда $n = 2$ тенг булиб, Нернст тенгламаси қўйидагича кўринишга эга бўлади:

$$E = 1,10B - \frac{0,0591B}{2} \lg \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad (7.8)$$

7. 8 тенгламадан рух билан мис орасида оксидланиш-қайтарилиш реакцияси боришига асосланган гальваник элементнинг электр юритувчи кучи $[Cu^{2+}]$ кўпайиши ва $[Zn^{2+}]$ камайиши билан ортади. Масалан, $[Cu^{2+}] = 5,0$ ва 0,050 M бўлганда

$$E = 1,10B - \frac{0,0591B}{2} \lg \frac{0,050}{5,0}$$

$$E = 1,10B - \frac{0,0591B}{2} (-2,00) = 1,16 B$$

га эга бўламиз.

Умумий ҳолатда, агар реагентлар концентрацияси маҳсулотлар концентрациясига нисбатан ортса, бу гальваник элементда кетадиган реакциянинг ўз-ўзидан бориш даражасини ва унинг электр юритувчи кучини оширишга олиб келади. Аксинча, агар маҳсулот-

лар концентрацияси реагентлар концентрациясига нисбатан ортса, электр юритувчи күч камаяди. Электрохимиявий элемент ишләёт-ганды реагентлар камаяди ва маҳсулотлар ҳосил бўлади. Бу билан боғлиқ бўлган реагентлар концентрациясининг камайиши ва маҳсулотлар концентрацияси ортиши элемент электр юритувчи кучининг аста-секин камайишига олиб келади.

7.9. ЭЛЕКТРОЛИЗ ПРОЦЕССЛАРИ

Ўзи борувчи оксидланиш-қайтарилиш реакциялари гальваник элементлар, яъни электр энергияси ишлаб чиқарувчи электрохимиявий ускуналар яратишда қулланилади. Иккинчи томондан электр токи ёрдамида ўзи бормайдиган оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини ҳам амалга оширса бўлади, бунга мисол қилиб суюқлантирилган калий хлоридин у таркиб топган элементларга ажралншини курсатиш мумкин.

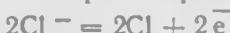


Ташқи электр манбаи ёрдамида амалга оширилувчи бундай реакциялар электролиз процесси дейилади. Процесс электролитик ячайка (электролизёр)ларда олиб борилади.

Электролиз процесси кўпинча суюқлантирилган ёки электролит эритмалар орқали электр токи ўтказилиб амалга оширилади. Иккинчи мисол тариқасинда магний хлорид суюқлантирилган эритмасининг электролизини кўриб чиқамиз. Магний хлориднинг суюқлантирилган эритмасидан ток ўтаётганда магний катионлари электр майдони таъсирида манфий электррод катод томон силжийди. Бунда ташқи занжир орқали келаётган электронлар билан бириниб, улар қайтарилади:



Хлор анионлари мусбат электрорд анодга силжийди ва ортиқча электронларни йўқотиб оксидланади. Бунда, дастлабки электрохимиявий босқичда хлор ионлари оксидланади:



бундан хлор атомлари бирикib молекулага айланади:



Электр дларда борадиган процесслар тенгламаларини қўшиб, MgCl_2 , суюқланмаси электролизи учун оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг умумий тенгламасини ҳосил қиласиз:



Ушбу реакция ўз-ўндан бормайди, уни ўтказиш учун зарур бўлган электр энергияси ташқи манбадан олинади.

Электролизда катод манфий, анод эса мусбат зарядланади, электродлар заряди белгилари гальваник элемент ишидагига тескари бўлади.

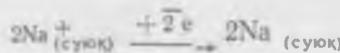
Электролизда химиявий реакция ташқаридан уланадиган электр

токи энергияси ҳисобига боради, гальваник элементда эса унда үз-үзидан борадиган химиявий реакция энергияси электр энергияга айланади. Электр энергияси аккумулятор батареяси ёки бошқа ток манбаидан олинади. Электр токи манбаидан қатын назар, у электронларни бир электроддан ҳайдаб, иккинчи электроддан чиқарып юборувчи «электрон насос» ролини үйнайды. Электронлар электроддан чиқиб кетганды унда мусбат заряд ҳосил бўлади, электронлар электродга келганда унда манфий заряд вужудга келади. NaCl суюқланмаси электролизида Na^+ ионлари манфий электродда электронларни бирнектириб қайтарилади. Na^+ ионлари концентрацияси шу электрод атрофида камайгани сари унга яна қўшимча ионлар кела бошлияди. Мусбат электродда Cl^- ионлари кўчиши ҳам худди шу тарзда рўй беради, бу ерда улар электронларни бериб оксидланади. Гальваник элементдаги каби қайтарилиш бораётган электрод катод дейлиб, оксидланиш кетаётган электрод анод номини олади. Шундай қилиб, электролитик ячейкада қўйидаги реакциялар содир бўлади:

Анодда



Катодда



NaCl нинг сувли эритмасини электролиз қилиб натрий олиб бўлмайди. Бунга сабаб сувнинг Na^+ ионига қараганда осон қайтарилишидир. Шу сабабли NaCl нинг сувли эритмаси электролизида катодда молекуляр ҳолдаги водород ажралади. Анодда эса Cl^- ёки H_2O нинг оксидланиши мумкин. Буларнинг стандарт оксидланиш потенциаллари ўзаро яқин бўлганлиги сабабли сув хлор ионнинг нисбатан осонроқ оксидланиши керак. Аммо саъзи пайтларда реакцияни амалга ошириш учун электрод потенциаллари кўрсатгандан юқорироқ кучланиш зарур бўлади. Электролизни ўтказиш учун зарур бўлган қўшимча кучланиш эффектив кучланиш дейилади. Эффектив кучланиши электрод тардаги реакцияларнинг тезлигига анча юқори бўлади. Дарҳақиқат, кўриб ўтилган мисолда водород молекуласи ҳосил бўлиши учун зарур бўлган эффектив кучланиш шунчалик юқорики, Cl^- иони сувга қараганда енгил оксидланади. Шу сабабдан NaCl нинг сувли эритмаси электролизида H_2 билан Cl_2 ҳосил бўлади. Бу процесс ишлаб чиқаришда зарурлигидан саноат миқёсида амалга оширилган.

Электролиз натижасида ажралган моддаларнинг миқдорини дастлаб Фарадей ўрганди. У ўзининг илмий кузатувлари асосида қўйидаги икки қонунни эълон қилди:

1) Электролиз процессида ҳосил бўлаётган модда массаси эритмадан ўтган электр токининг миқдорига тўғри пропорционалдир. Металл билан эритма чегарасида электрохимиявий процесс амалга ошади. Электролит ионлари металл электронлари билан бирикади, яъни модданинг эле-

тролитик ҳолда ажралиб чиқиши шу процесснинг натижасидир. Электропарда ҳосил бўлувчи модда миқдори занжирдан ўтган электронлар сонига, яъни электр токи миқдорига пропорционал бўлади. Электролитик ячейкадан 1 моль электронлар заряди ўтганда 1 моль натрий метали чукади, 2 моль электронлар заряди ўтганда 2 моль натрий йигилади: $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^\circ$

Электролитик ячейкадан ўтаётган заряд миқдори кулонларда ўлчанади.

96500 Кулон (Кл) 1 фарадейни ташкил қиласди:

$1\Phi = 96500 \text{ Кл} = 1 \text{ моль электронлар заряди}$

Ток кучи 1 амперга тенг бўлганда ўтказгичнинг кесими юзасидан 1 секундда ўтадиган электр заряди 1 кулон ҳисобланади.

Мисол: ток кучи 10,0 амперга тенг бўлганда AlCl_3 эритмаси орқали электролитик ячейкада 1 соат давомида ҳосил бўлган алюминий миқдорни аниқланг.

Мисолни ечиш учун электр токи миқдорини аниқлаймиз. Бунинг учун ток кучини вақтга купайтирамиз:

$$\text{электр токи миқдори} = 10,0 \text{ ампер} \times \frac{3600 \text{ сек}}{1 \text{ ампер. сек}} \times \frac{1 \text{ кулон}}{1 \text{ ампер. сек}} = 3,60 \cdot 10^4 \text{ Кл}$$

Al^{3+} нинг қайтарилиш ярим реакцияси қуйидагича ифодаланади:



Ажратиб олинган алюминий миқдори электролизер орқали ўтган электронлар сонига боғлиқ бўлади: 1 моль Al \sim 3Ф. Шунинг учун ажратиб олинган металл миқдорини қуйидагича топиш мумкин:

$$\text{Al}_{(\text{r})} \text{ массаси} = 3,60 \cdot 10^4 \text{ Кл} \times \frac{1\Phi}{96500 \text{ Кл}} \times \frac{1 \text{ моль 27 г Al}}{3 \text{ ф 1 моль Al}} = 3,36 \text{ г.}$$

2. Турли хил химиявий эритмалардан бир хил миқдорда электр токи ўтказилса эквивалент миқдорда моддалар ҳосил бўлади. Хлорид кислота, кумуш нитрат, мис (II)-хлорид ва қалай IV-хлорид эритмалари орқали электр токи ўтказилиб маълум вақтдан сўнг электролиз маҳсулотлари миқдори ўлчанган. Хлорид кислота орқали маълум вақт ичida электр токи ўтганда 1 г (0,5 моль) водород ҳосил бўлганда бошқа эритмалардан каттода ўз навбатида 107,9 г кумуш, 31,8 мис ва 29,7 г қалай ажралган. Ҳосил бўлган металлар миқдорини уларнинг атом массалари билан солиширилганда кумуш 1 моль, мис 0,5 моль ва қалай ҳаммаси бўлиб 0,25 моль ажралгани маълум бўлади, яъни, каттода ажралган моддалар миқдори уларнинг грамм-эквивалентига тенгdir.

Электролиз металлургия, химия саноати ва гальванотехникада кенг қўлланилади. Эритилган минераллар, тузлар ва суюқланмалардан металлар ажратиб олинади. Олтин, кумуш ва бошқа металлар ҳам элетролиз йўли билан олиниши мумкин. Электролитик рафинация, электроэкстракция каби ва бошқа саноат усуллари-

дан фойдаланилади. Автомобиль саноатида, машинасозлик ва халқ хўжалигининг бошқа қатор соҳаларида металларни электролитик қоплаш усулидан кенг фойдаланилади.

Гальванопластика орқали предметларнинг аниқ металл нусхалари олинади. Нашриётларда клишчелар, матрица, босма радиотехник схемалар тайёрланади. Пулатни электролитик силлиқлаш алюминий ва магнийни оҳорлаш ишлари ҳам электролиз ёрдамида бажарилади. Никеллаш, хромлаш каби ва бошқа бир қанча муҳим ишлар ҳам шундай процессга киради. Булар металларнинг коррозияга чидамлилигини бир неча баравар оширади.

Химия саноатида хлор, бром, йод каби күпгина оксидловчилар ҳам электролиз ёрдамида олинади.

8-БОБ. РЕАКЦИЯЛАР ТЕЗЛИГИ ВА МЕХАНИЗМИ. ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАР КИНЕТИКАСИ

✓ 8.1. ФОРМАЛ КИНЕТИКА

Химиявий кинетика реакциялар тезлиги ҳақидаги маълумот булиб, турли химиявий реакциялар учун ҳар хил булади. Масалан, портлаш процесслари секунднинг ўн мингдан бир улушларидан борса, баъзи реакциялар соатлар ва кунлар давомида содир булади. Химиявий реакциялар кинетикасини ўрганиш илмий ва амалий аҳамият касб этади. Саноатда маҳсулот олиш учун ўтказиладиган реакциянинг қандай тезликда бориши унинг иқтисодий самараси билан ўлчанади. Мазкур реакциянинг тезлигини ошириш ва халал берувчи реакциялар тезлигини камайтириш ишлаб чиқариш унумини оширишга, хомашёдан тўлароқ фойдаланиш ва кам вақт ичida кўп маҳсулот ишлаб чиқаришга имкон беради. Шунинг учун реакцияларнинг қайси шаронтда тез ёки секин боришини аниқлаш ва шунга қараб, уларнинг тезликларини бошқара билиш ҳозирги илмий техника прогресси асрида гоят муҳимдир.

Илмий жиҳатдан олганда эса, химиявий реакцияларнинг кинетикасини ўрганиш турли реакцияларнинг қандай йўллар билан боришини, яъни уларнинг механизмини ўрганишга ёрдам беради. Бу эса химиявий реакциянинг йўналишини ва уларнинг тезлигини бошқариш имконини туғдиради. XIX аср охирларигача реакцияларнинг классификацияси, шу билан бир қаторда фақат оддий реакцияларнинг бошқарадиган тенгламалари билан шуғуллаишган, физик-химиянинг бу қисми формал кинетика деб юритилади. XX аср бошларидан кинетикани ўрганишда асосий эътибор химиявий реакцияларнинг моҳияти ва механизмини ўрганишга қаратилди, реакциялар кинетикасини мумкин қадар чуқур ва тўла ўрганишга киришилди. Умуман, химиявий реакцияларнинг тезлиги ҳақидаги тушунча химиядаги энг муҳим тушунчалардан булиб, моддаларнинг ўзгариши ва уларни саноат

миқесида олишнинг иқтисодий самарадорлиги ҳақидаги тасаввурлар билан бөғлиқдир. Химиявий процессларни бошқарувчи энг муҳим факторлар (моддалар табиатидан ва эритувчилардан ташқари) тұрттадыр: 1) температура; 2) босым; 3) реакцияга киришувчи моддалар концентрацияси; 4) катализатор.

Бу үчтаси (температура, босым, моддалар концентрацияси) реакциянинг кузатыладыган тезлигига ҳам, мувозаат ҳолатига ҳам таъсир этады, тұрттынчысы эса фақат реакция тезлигига таъсир эта олади.

8.2 ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИҢ ТЕЗЛИГИ

Барча реакциялар гомоген ва гетероген реакцияларга бўлинади. Юқорида реакциялар турли тезлик билан боради, деб айтгандик. Тез борувчи реакцияларга электролитлар орасида бўладыган реакциялар киради. Мисол тариқасида BaSO_4 чўкмаси ҳосил бўлиш реакциясини кўриш мумкин:



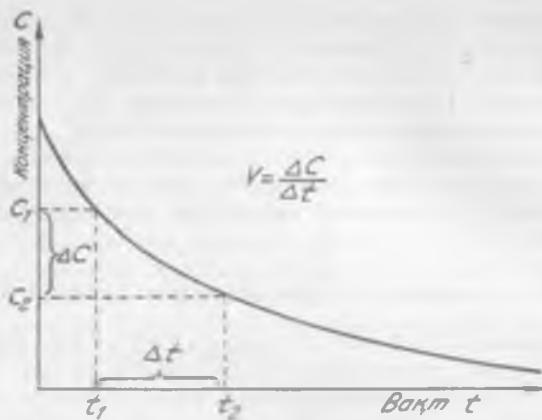
Баъзи реакциялар эса, масалан, ер қаърида борувчи реакциялар миллион йиллар давом этади. Реакция тезлиги маълум вақт ичida ҳажм ёки юза бирлигига ўзаро таъсир этувчи моддалар миқдорининг ўзгаришидир.

Реакция тезлигини топишида реакцияга киришаётган моддаларни ёки-реакция маҳсулотларини олишнинг аҳамиятий йўқ. Одатда, қайси моддаларниң миқдорини улчаш қулай бўлса, реакция тезлиги шу модда концентрациясининг ўзгариши билан улчанади. Лекин реакцияга киришаётган моддаларниң концентрациялари вақт үтиши билан камаяди, маҳсулотларники эса, аксинча, ортиб боради. Натижада турли вақт ичida реакция тезлиги турлича боради. Шунинг учун реакциянинг «ҳақиқий тезлиги» ва «ұртача тезлиги» деган тушунчалар киритилади. Одатда концентрация молларда, вақт эса секундлар ёки минутларда ифодаланади. Масалан, реакцияга киришаётган моддалардан бирининг бошлангич концентрацияси 2 моль/л бўлиб, реакция бошланганидан кейин 8 секунд ұтгач 1,2 моль/л бўлиб қолса, реакциянинг ұртача тезлиги $\frac{2 - 1,2}{8}$ моль / л сек га тенг бўлади. Қўйидаги умумий тенглама билан борадыган реакциянинг тезлигини кўриб чиқамиз:



A — модда сарфланган сари реакциянинг тезлиги 8. I-расмда кўрсатилган каби камая боради. Бундай реакциянинг тезлиги фақат муайян вақт оралғи учун келиб чиқади. Агар A модданиң концентрацияси бирор t_1 вақт да C_1 катталикка, t_2 вақтда эса C_2 катталикка тенг бўлса, $\Delta t = t_2 - t_1$, вақт бирлигига модда концентрациясининг ўзгариши $\Delta C = C_2 - C_1$ бўлади, бунда реакциянинг ұртача тезлиги қўйндагича топилади:

$$\Delta V = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$



8.1- расм. Реакцияга киришатган моддалар концентрациясининг вакт оралигида үзгариши.

Бу ерда А модданинг концентрацияси камайиши ва бинобарин $C_2 - C_1$ айирманинг қиймати манфий бўлишига қарамай, реакциянинг тезлиги фақат мусбат катталикка эга бўлиши мумкин, шу сабабли минус ишора қўйилмайди. Агар реакция маҳсулотларидан бирортасининг концентрацияси үзгаришини кузатсак, у реакция давоминда ортиб боради, шу сабабли келтирилган тенгламанинг ўнг қисмига плюс ишора қўйиш керак. Реакциянинг тезлиги доимо үзгариб турганлиги учун химиявий кинетикада фақат реакциянинг ҳақиқий тезлиги «V» кўриб чиқилади; ҳақиқий тезлик деганда маълум вақтда реакциянинг айни моментдаги тезлиги тушунилади. Бунда ишорага эътибор берилмайди. Моддалар ўзаро таъсир этишлари учун уларнинг молекулалари тўқнашиши керак. Вақт бирлингина тўқнашишлар сони молекулаларнинг ҳаракат тезлигига боғлиқ бўлади. Лекин ҳар қандай тўқнашиш ҳам янги модда ҳосил бўлишига олиб келмайди. Ўзаро таъсир фақат маълум энергия запасига эга бўлган молекулалар ўртасида содир булади. Бундай молекулалар актив молекулалар дейилади. Бир моль модда таркибидаги барча молекулаларни «актив» ҳолатга келтириш учун зарур бўлган энергияга активланиш энергияси ($E_{акт}$) дейилади. У ккал /моль, кЖ/ моль билан ифодаланади. Шу каби заррачаларнинг тўқнашиш сони ҳажм бирлигидаги молекулаларнинг сонига, яъни реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

8.3. РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИНИНГ КОНЦЕНТРАЦИЯГА БОҒЛИҚЛИГИ

Химиявий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига боғлиқ; концентрация қанча катта бўлса, ҳажм бирлигидаги шунча кўп молекула бор бўлиб, уларнинг тўқ-

нашуви ортади ва реакция маҳсулотига айланади, натижада шунча тез боради. Вақт ўтиши билан химиявий реакциянинг тезлиги камаяди. Бунга сабаб шуки, реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрацияси вақт ўтиши билан камайиши молекулаларнинг бир-бирин билан тұқнашув әхтимолнин камайтиради. Реакция тезлигіннің реакцияга киришувчи моддалар концентрациясыга боғлиқларнің үрганиш массалар таъсири қонуннинг кашф этилишига (1867) сабаб бўлди. Бу қонун Гульберг ва Вааге томонидан кашф этилди, бу қуйидагича ифодаланади: «Үзгармас температурада химиявий реакцияларнинг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрацияларнинг кўпайтмасига тўғри пропорционалдир». Агар реакция тенгламасида стехиометрик коэффициентлар бўлса, улар ҳисобга олинади ва даража кўрсатгичида ёзилади:

Умумий кўринишда ёзилган қуйидаги реакция тенгламаси учун



массалар таъсири қонунига асосан реакция тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$V = K C_A^n + C_B^m$$

C_A ва C_B лар — A ва B моддаларнинг айни вақтдаги моляр концентрациялари, моль/л;

n ва m лар реакцияга киришаётган моддаларнинг стехиометрик коэффициентлари

K — реакциянинг тезлик константаси.

Реакция тезлик константасининг физик маъноси шундан иборатки, у сон жиҳатдан реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари 1 моль/га тенг бўлгандаги реакция тезлигига тенгдир. У ўзаро таъсир этаётган моддаларнинг табиати, температура, ва катализаторга боғлиқ бўлиб, концентрацияга боғлиқ эмас. Масалан,



реакция тезлиги қуйидагича ифодаланилади:

$$V = K C_{\text{Ba}(\text{OH})_2} \cdot C_{\text{HCl}}^2$$

Агар химиявий реакцияга газ ҳолатдаги моддалар киришиши, у ҳолда ҳажм бирлигидаги молекулалар сони газлар босимига пропорционал бўлади, яъни босим қанча ортса, концентрация шунча марта ошади.

Масалан,



$$V = K \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$$

бу ерда P_{H_2} ва P_{O_2} водород билан кислороднинг парциал босимлари.

Мисол. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ реакцияда араташманинг ҳажми икки марта кичрайтирилганда тезликнинг қандай үзгаришини аниқланг.

Ешиш. Ҳажмнинг ўзгаришидан олдин SO_2 ва O_2 ларнинг парциал боcимлари тегишилича P_{SO_2} ва P_{O_2} га тенг бўлсин. Бу ҳолда: $Y = KP_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$.

P_{O_2} бўлади, ҳажмнинг иккى марта кичрайтирилиши тезлик тенгламасида қуйидагича ўз ифодасини топади:

$$V = K \cdot 2P_{\text{SO}_2}^2 \cdot 2P_{\text{SO}_2} = K \cdot 8P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$$

Демак, тезлик олдингига нисбатан 8 марта ошар экан.

Бир неча оралиқ реакциялар орқали содир бўладиган мураккаб химиявий процессларнинг тезлиги мана шу энг секин борадиган оралиқ реакцияларнинг стехиометрик тенгламаси билан аниқланади. Гетероген системадаги химиявий реакцияларда, яъни реакцияларда газ, эриган моддалар билан бир қаторда қаттиқ моддалар ҳам иштирок этса, у қаттиқ моддалар реакцияга чегара сирт — юзаси билан киришади. Қаттиқ модда қанча майда бўлса, реакцияга киришувчи юза шунча катта ва химиявий реакция тезлиги ҳам шунча юқори бўлади. Шунга кўра, қаттиқ модда юзасининг катта ёки кичиклиги тезликка таъсир этувчи омиллардан биро бўлиб ҳисобланади.

Массалар таъсири қонунини қуйидаги гетероген системадаги реақция учун қўллајлик:



$$V = K \cdot P_{\text{H}_2}$$

Юқоридаги тенгламадан кўринниб турибдик, бу реакция тезлигининг ифодасига қаттиқ моддалар кирмайди, чунки, уларнинг концетрацияси ўзгармасди, яъни бу реакциянинг тезлиги фақат водороднинг концетрациясига боғлиқ бўлади.

8.4. РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИГА ТЕМПЕРАТУРАНИНГ ТАЪСИРИ

Атом ва молекулалар қўзғалган ҳолатга уларнинг реакцияга киришиш хусусияти кучаяди. Заррачаларни қўзғатиш учун, масалан, температурани ошириш, босимни купайтириш, реакцияга киришаётган моддаларга рентген нурлари, ультрабинафша нурлар, γ-нурлар таъсир эттириш керак. Температура ўзгаргандаги реакция тезлигининг ўзгаришига сабаб, унинг тезлик константаси « K » нинг ўзгаришидир. Масалан, 0°C да реакциянинг тезлик константаси 1 га тенг бўлса, 10°C да 2 га тенг бўлади, 20°C да 4 га, 30°C да 8 га, 40°C да 16 га, 50°C да 32 га, 60°C да 64 га, 70°C да 128 га, 80°C да 256 га, 90°C да 512 га, 100°C да эса 1024 га тенг бўлади. Реакция тезлигининг температурага боғлиқлигини Вант-Гофф аниқлади ва қуйидаги қондани эълон қилди: «Температура ҳар 10 градусга кўтарилганда реакциялар тезлиги 2—4 марта ортади». Фараз қилайлик, бирор реакциянинг тезлиги ҳар 10°C да 8 марта ёки 100% ортсан. У ҳолда агар 0°C да реакция тезлиги 1 га тенг бўлса, температура 100° ортганда реакция тезлиги 1000 марта ортади.

Агар t_1 С дагы тезликни V_{t_1} билан, t_2 С градусдаги тезликни V_{t_2} билан белгиласак, реакция тезлигининг температура билан боғлиқлиги қуйидаги математик ифода билан ифодаланади:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot T^{\frac{t_2 - t_1}{\gamma}}$$

бу ерда γ — температура 10°C күтарилганда реакция тезлигининг неча марта ортишини күрсатувчи сон, у реакциянинг температура коэффициенти деб аталади. Вант-Гофф қоидасига биноан, гомоген реакциялар тезликларининг температура коэффициентлари 2—4 га төнг бўлади. Кўпчилк реакцияларнинг температура коэффициентлари бир-бирадан кам фарқ қиласди, баъзан фарқ қилган ҳоллар ҳам учрайди. Юқоридаги мисолларда температура арифметик прогрессия бўйича кўпайган ҳолларда реакция тезлиги геометрик прогрессия бўйича ортишини кузатдик. 1889 йили Аррениус тезлик константаси билан температура ўртасида боғланиш борлигини аниқлаб, бу боғланишни қуйидаги эмпирик формула билан ифодалади:

$$\lg K = C - \frac{B}{T}$$

бу ерда K — реакциянинг тезлик константаси, C ва B — айни реакция учун хос константалар. T — абсолют температура.

Фақат эфектив тўқнашувларгина химиявий реакция содир бўлишига олиб келади. Эффектив тўқнашув дейилганда актив молекулаларнинг тўқнашуви тушунилади. Активланиш энергиясига эга бўлган молекула актив молекула дейилади. Реакциянинг тезлиги активланиш энергиясига тескари пропорционалдир. Бу назарияга асосан реакциянинг тезлиги, икки хил характеристланади: 1. Актив молекулалар сонини ошириш учун температура кўтарилилади. 2. Активланиш энергиясини камайтириш йўли билан реакция тезлиги ўзгартирилади. Бунга мувофиқ химиявий реакцияга — айни реакцияни амалга ошириш учун етарли энергияси бўлган актив молекулаларгина киришади. Ноактив молекулаларга керакли қўшимча энергия бериб, уларни актив молекулаларга айлантириш мумкин, бу процесс активланиш дейилади. Молекулани активлаш усуllibаридан бири юқорида эслатнб ўтилганидек температурани ошириш йўлидир.

Температура кўтарилганда актив молекулалар сони геометрик прогрессия бўйича кўпаяди, натижада реакция тезлиги ортади. Реакцияга киришувчи моддалар молекулаларини актив молекулаларга айлантириш учун берилиши лозим бўлган энергия активланиш энергияси дейилади. Унинг катталиги тажриба йўли билан аниқланади ва E_a ҳарфи билан белгиланади. Одатда $\text{kJ}/\text{моль}$ да ифодаланади.

Больцман назариясига кўра химиявий реакциянинг тезлиги актив ва актив бўлмаган молекулалар орасидаги нисбатга боғлиқ бўлади. Бу нисбат Больцман қонунига биноан қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{\frac{E}{kT}}$$

Бу ерда N_1 — актив молекулалар сони, N_0 — барча молекулалар сони, E — активланиш энергияси, T — абсолют температура, R — газ константасы.

1953 йилни Эйринг ва Поляни тақлиф этган назариялар бүйича реакциянинг активланиш энергияси дастлабки моддаларни «актив комплекс» ҳолатига ўтказиш учун зарур болған энергия миқдоридир. «Актив комплекс» назарияга мувофиқ дастлабки моддалар, «актив комплекс» орқали реакция маҳсулотларига ўта олади. Бу назарияга кура дастлабки моддалар актив комплекс орқали реакцияга кириша оладиган ҳолатга ўтганда система энергетик жиҳатдан күпроқ манфаатдор булади. Масалан, реакцияга киришаётган A ва B моддалар реакция маҳсулотлари C ва D ни ҳосил қилиш учун улар энергетик ғовни енгиб ўтиши керак. Бунга активланиш энергияси (E_a) сарфланади, яъни системанинг энергияси шу катталик қадар ортади. Бунда реакцияга киришаётган моддаларнинг заррачаларидан ўтиш ҳолати ёки активланган комплекс деийладиган беқарорлик группача ҳосил булади, унинг кейинги парчаланишин охирги маҳсулотлар C ва D нинг ҳосил булишига олиб келади. Масалан BC ва A моддалар реакцияга киришиб, AB ва C моддалар ҳосил қиласа, бу реакциянинг актив комплекс орқали бориши қуйидагича ифодаланади:



дастлабки моддалар актив комплекс реакция маҳсулотлари

8.5. ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИГА ЭРИТУВЧИННИГ ТАЪСИРИ

Химиявий реакциянинг тезлигига юқорида бир неча марта қайд этилган факторлардан ташқари эритувчилар ҳам катта таъсир кўрсатади. Кўпчилик реакциялар эритувчи алмаштирилганда ўз тезлигини ўзгартиради. Бу хил реакцияларга мисол қилиб, Н. А. Меншуткин текширган қуйидаги реакцияни кўрсатиш мумкин.



Бу реакциянинг тезлиги эритувчи табиатига қараб, анчагина ўзгаради. Бунда реакция кинетикасини характерловчи асосий катталиклар E ва K_0 ҳам ўзгаради. Реакция тезлигининг эритувчиларда газ муҳитидагига қараганда камайиши активликнинг (дезактивланиш) ҳодисасидан келиб чиқади, деган фикрлар маълум. Бу назарияга кура актив молекулалар эритувчининг молекулалари билан тўқнашиб, ўз активлигини йўқотади. Тўқнашиш назариясига асосланган бу физик назария бир томонлама булиб, эритувчиларнинг турлича таъсир этиш сабабларини тушунтира олмади. Ўтказилган кўп тажрибалар эритувчиларнинг таъсири уларнинг табиати билан боғлиқлигини кўрсатади. Одатда, углеводородларда (айниқса, алифатик углеводородларда) ўтказил-

гандың реакцияларнинг тезлиги кам бўлади. Галогенларнинг ҳосилаларнда реакция тезлиги озроқ ортади, кетон ва спиртларда эса юқори бўлади. Эритувчиларнинг реакция тезлигига таъсирини уларнинг бирор физик хосаси билан боғлашга уриниб курилди. Лекин бу ҳам эритувчиларнинг турлича таъсир этиш сабабини тўла-тўкис тушунтириб бера олмади.

Реакциянинг тезлигига эритувчининг реакцияга киришаётган моддалар ёки реакция маҳсулоти билан турли бирикмалар, мансалан, сольватлар ҳосил қилиши катта роль ўйнайди. Углеводородларнинг эриган модда (реагент) лар билан бирикма ҳосил қилиш эҳтимоли жуда кам. Қутбли ва айниқса, водород боғланиш мавжуд бўлган эритувчиларнинг эриган моддалар билан бирикмалар ҳосил қилиши анча осон. Эритувчи реагентларнинг бирор таси билан беқарор оралиқ бирикма ҳосил қилиши ва бунинг натижасида реакциянинг активланиш энергиясини камайтириши мумкин. Бу эса реакцияни тезлаштиради. Агар ҳосил бўлган оралиқ бирикма барқарор бўлса, реакциянинг активланиш энергияси ортиб, реакция тезлиги камайиши мумкин.

Реакциянинг активланиш энтропияси. Реакциянинг тезлиги фақат активланиш энергиясининг қийматигагина эмас, балки молекулалар таркибидаги атомлар ва атом группаларининг жойланишига, уларнинг катта-кичиклиги ва шаклларига боғлиқдир. Баъзан, энергияси реакциянинг активланиш энергиясига teng бўлган тўқнашувлар (ҳатто ундан ҳам катта қийматли энергияга эга бўлган тўқнашувлар) натижасида ҳам реакция амалга ошмаслиги мумкин. Бундан ташқари химиявий реакция процессида реакцияга киришувчи моддаларда боғлар узилиб янги боғланишлар вужудга келиши натижасида заррачаларнинг тартибсиз ҳаракати бирмунча ортиб, активланиш процессида системанинг энтропияси ҳам анча ўзгаради. Шу ҳолатга мос келадиган энтропия активланиш энтропияси дейилади. Модда ҳолатининг содир бўлиш эҳтимоли билан унинг энтропияси орасидаги боғланиш Больцманнинг иссиқлик флукутацияси назарияси га биноан тузилган формула билан ифодаланади:

$$S = K \cdot \ln W$$

Актив ҳолатга тўғри келадиган энтропия эса $S_{\text{Akt.}}^*$, га teng бўлади:

$$S_{\text{Akt.}}^* = K \ln W$$

Агар $S_{\text{Akt.}}^*$ ни Авогадро сонига кўпайтирасак, 1 моль модда учун ҳисобланган активланиш энтропиясини топа оламиш:

$$S_{\text{Akt.}} = S_{\text{Akt.}}^* \cdot N_A = N_A K \ln W = R \ln W,$$

бундан

$$\ln W = \frac{S_{\text{Akt.}}}{R} \quad \text{ёки} \quad W = e^{\frac{S_{\text{Akt.}}}{R}}$$

келиб чиқади.

8.6. ОДДИЙ ВА МУРАККАБ РЕАКЦИЯЛАР

Агар реакция ўзининг стехиометрик тенгламасига мувофиқ биргина босқичда борса, бундай реакция *оддий реакция* деб аталац. Оддий реакциянинг кинетик тенгламаси фақат битта тезлик константаси билан характерланади. Кўпчилик химиявий реакциялар анча мураккаб тарзда боради, чунки бир вақтнинг ўзида бир неча хил оддий реакциялар ёнма-ён, кетма-кет, туаш ва қайтар равишда боради. Мураккаб реакцияларнинг кинетик таълимоти реакцияни ташкил қилган ҳар қайси оддий реакция бир вақтнинг ўзида мустақил боради, деган фаразга асосланган. Уларнинг ҳар қайсиси массалар таъсири қонунига бўйсунади.

Параллел реакцияларда дастлабки моддалар икки ёки бир неча йўналишда ўзаро таъсири этиб, айни вақтда $A \xrightarrow{B} C$ схемага мувофиқ, бир неча маҳсулот ҳосил бўлади. Масалан,



Мураккаб реакциялардаги оддий реакциялар параллел равишда бораётган бўлса, бу мураккаб реакциянинг умумий тезлиги оддий реакциялар тезликларининг алгебраик йиғиндинисига тенг бўлади. Параллел реакциялар шароитини (температура, эритувчи ва катализаторларини) ўзгартириш йўли билан процессни керакли йўналишга буриш мумкин. Кетма-кет реакциялар бир неча босқичда борадиган реакциялардир. Бундай реакцияларда оралиқ моддалар ҳосил бўлади.



Кетма-кет реакцияларда умумий процесснинг тезлиги энг секин борувчи босқич тезлиги билан ўлчанади. Кетма-кет реакциялар жуда кўп учрайди. Туташ (индукияланган) реакциялар деб бир муҳитда борадиган ва бир-бирига таъсири кўрсатадиган икки реакцияга айтилади. Булардан бири фақат иккинчиси билан биргаликда бора олади. Туташ реакциялар кинетикаси 1905 йилда Н. А. Шилов томонидан мукаммал текширилган ва бу ҳодиса «химиявий индукия» деб аталади.

Қайтар реакция икки қарама-қарши йўналишда борадиган реакциялардир.

Занжир реакциялар. Оддий механизмлар билан борадиган бир, икки ва кўп молекуляр реакциялардан ташқари занжир механизми билан борадиган мураккаб реакциялар ҳам мавжуд. Бундай реакцияларни дастлаб 1913 йилда Боденштейн нур таъсирида HCl нинг ҳосил булиш реакциясида ўрганишда академик Н. Н. Семёнов ва унинг шогирдларининг хизмати каттадир. Занжир реакциялар кенг тарқалган бўлиб оддий портлаш (оксид-

ланиш — ёниш), крекинг, полимерланиш реакциялари ва бошқалар занжир механизми билан боради. Занжир реакцияларнинг ўзига хос бир қанча хусусияти бор. Н. Н. Семёновнинг назариясига кўра занжир реакциянинг бошланиши учун актив марказ ҳосил бўлиши керак. Бундай актив марказ вазифасини валентлиги тўйин маган атом ёки радикаллар бажаради. Масалан, $H_2 + Br = 2HBr$ реакциясида нур таъсирида энг олдин бром молекуласи диссоциланиб, бром атомини ҳосил қиласди:



Водород бромга нисбатан қийинроқ ажралгани учун, у диссоциланмайди. Бром атоми реакцияни бошлаб берувчи актив марказ бўлади ва у водород молекуласи билан реакцияга киришади:



Ҳосил бўлган водород атоми актив марказ бўлади ва у бром молекуласи билан реакцияга киришади. Реакция натижасида янги актив марказ — бром атоми ҳосил бўлади. Бу процесс узлуксиз давом этади:

1. $Br_2 + h\nu = Br + Br^*$
2. $Br^* + H_2 = HBr + H^*$
3. $H^* + Br_2 = HBr + Br^*$
4. $Br^* + H_2 = HBr + H^*$

8.7. ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Я. Вант-Гофф таълимотига кўра химиявий реакциялар кинетик жиҳатдан молекулярги ва тартибига кўра классификацияланади. Реакциянинг молекулярги бир вақтда ҳақиқатан тўқнашиб, химиявий реакцияга киришган молекулалар сони билан белгиланади.

Реакциялар бу жиҳатдан бир молекуляр (мономолекуляр), икки молекуляр (бимолекуляр), уч молекуляр (тримолекуляр) ва шу каби синфларга бўлинади. Одатда кўпчилик реакциялар бимолекуляр бўлади. Бир молекуляр (мономолекуляр) реакциялар қўйидаги схема билан ифодаланиши мумкин. Масалан, газ мухитда борадиган реакция:



МОНОМОЛЕКУЛЯР РЕАКЦИЯГА МИСОЛ БУЛА ОЛАДИ.

БИМОЛЕКУЛЯР РЕАКЦИЯЛАР ДЕБ БИР МОДДАНИНГ МОЛЕКУЛАСИ ИККИНЧИ МОДДАНИНГ БИР МОЛЕКУЛАСИ БИЛАН ТЎҚНАШУВИ ЁКИ БИР ТУР МОДДАНИНГ ИККИ МОЛЕКУЛАСИ ЎЗАРО ТЎҚНАШИШИ НАТИЖАСИДА СОДИР БЎЛАДИГАН РЕАКЦИЯЛАРГА АЙТИЛАДИ. БИМОЛЕКУЛЯР РЕАКЦИЯНИНГ СХЕМАСИ:



ШАКЛИДА ЁЗИЛАДИ.

Водород йодиднинг парчаланиши:



бимолекуляр реакция учун мисол бўла олади.

Тримолекуляр реакциялар бир вақтнинг ўзида бир модданинг уч молекуласи тўқнашиши натижасида содир бўлади. Бу реакциянинг схемаси: $A + B + C \rightarrow D + E + \dots$ ёки $3A \rightarrow B + C + D + \dots$ Азот (II)-оксидининг водород билан қайтарилиши тримолекуляр реакцияга мисол бўла олади:



Реакция тартиби. Реакция тартиби реакция тезлигининг қайси даражадаги концентрация боғлиқлигини кўрсатади, яъни реакция тезлиги концентрациянинг қандай даражада ўзгаришинга боғлиқ бўлса, реакция тартиби ўша даражани кўрсатувчи сонга тенг бўлади.

Масалан, $v = PC^a \cdot C^m$ бўлса, $m + n$ йигиндиси реакциянинг тарбини билдиради.

Реакция ноль, бир, икки, уч ва юқори тартибли бўлиши мумкин. Реакциянинг тартиби, ҳатто касрли ҳам бўла олади. Мисол учун, мураккаб эфирнинг суюлтирилган эритмада гидролизланиши қўйидаги тенглама билан ифодаланади:



Бунда сув кўп бўлганлигидан реакциянинг ва унда иштирок этаётган моддаларнинг концентрацияси амалий жиҳатдан ўзгармай қолади. Шунинг учун реакциянинг тезлиги фақат эфирнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Демак, бу реакция икки молекуляр бўлиб, биринчи тартибли реакциядир.

Реакциянинг тезлиги реакция давомида ўзгармаса бундай реакциялар ноль тартибли бўлади. Масалан, радиоактив моддаларнинг парчаланиши ноль тартибли реакциядир.

Реакциянинг тартиби эмпирик равишда топилади:



Реакциянинг кинетик тенгламаси: $\omega = KC_A^a \cdot C_B^b$ бўлгани учун бу реакциянинг тартиби концентрацияларнинг даражага кўрсаткичлари йигиндиси $a + b = n$ га тенгdir.

8.8. КАТАЛИЗ

Реакция тезлигини ўзгартириб, реакция маҳсулотлари таркибига кирмайдиган моддалар катализаторлар дейилади. Илгари айтилганидек, реакция тезлигини ошириш йўлларидан бирини реакциянинг активланиш энергиясини камайтириш эди. Реакцияларнинг активланиш энергияси катализаторлар ёрдамида камайтирилади. Кўпчилик катализаторлар реакциянинг тезлигини минглаб марта ошириб юборади. Қайтар процессларда катализатор тўғри ва тескари реакциялар тезлигини бир хил даражада

ўзгартиради. Демак, мувозанат константаси катталигини ўзгартиргани ҳолда мувозанатнинг тез қарор топишига имкон беради. Реакция тезлигининг катализатор таъсирида ўзгариши катализ дейилади. Катализ икки хил: гомоген ва гетероген катализга бўлниади. Агар катализатор ҳамда реакцияга киришувчи моддалар бир фазада бўлса, бу гомоген катализ дейилади. Гетероген катализда реакцияга киришувчи моддалар ва катализатор ҳар хил фазада бўлади. Гетероген катализда катализатор, кўпинча қаттиқ модда бўлади. Катализаторнинг реакция тезлигига таъсирининг моҳияти шундан иборатки, реакцияга киришувчи модда билан катализатор орасида оралиқ бирикма ҳосил бўлади. Секин борадиган реакция



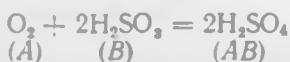
реакцияга кириша оладиган оралиқ бирикма $AKat$ ҳосил қилиши на-тижасида тезлашади



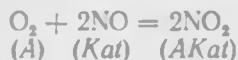
Оралиқ бирикма $AKat$ дастлабки олинган иккинчи модда B билан реакцияга киришиб AB моддани ҳосил қиласди



Кўриб ўтилган схемадан катализаторнинг ҳар бир заррачаси реакцияда жуда кўп марта қатниши мумкин эканлиги маълум бўлди. Гомоген катализга сульфит кислотанинг ҳаводаги кислород билан оксидтаниши мисол бўла олади:



Бу реакция жуда секин боради. Лекин, азот (II)-оксид иштироқида бу реакция қўйидаги процесслар содир бўлиши натижасида анчаше тез боради:



Катализатор (Kat) ролинн ўйнаган азот (I)-оксид ўзгармай қолганлиги тенгламадан кўриниб турибди.

Гетероген катализда ўзаро таъсир этувчи моддалар катализатор сиртида реакцияга киришади. Реакцияга киришувчи моддалар молекулалари катализ ҳодисасидан олдин, адсорбент сиртида алоҳида нуқталарга адсорбциланади. Катализаторнинг актив марказлари деб аталадиган бу нуқталарда адсорбцияланган молекулалар ўзгаради, бунинг натижасида охирги маҳсулот ҳосил бўлиши тезлашади.

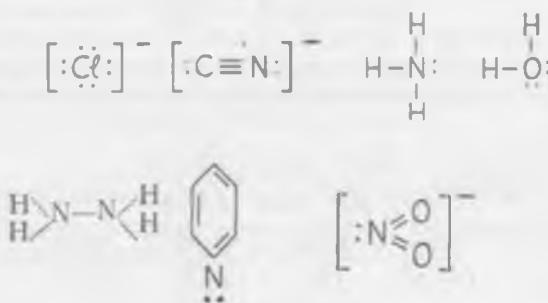
9- БОБ. КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАР

9.1. КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ

Металларнинг реакцияда электронлар йўқотиши улар учун алоҳида хусусият эканлиги олдинги бобларда айтиб утилди. Ҳосил бўлувчи мусбат зарядланган ионлар — катионлар эркин ҳолда бўлмай, уларни қуршаб турувчи анионлар билан биргаликда мавжуд бўладики, бу зарядларнинг мувозанатига олиб келади. Металларнинг катионлари — Льюис кислоталари (Г. Н. Льюис кислота сифатида бўлинмаган электрон жуфтига эга бўлган акцепторни, асос сифатида эса шу бўлинмаган электронлар жуфти донорини тушунтирган) ҳоссаларига ҳам эгадир. Бу уларнинг бўлинмаган электрон жуфтларига эга бўлган нейтрал молекула ёки анионлар билан боғланиши мумкинлигини билдиради. Шундай қисмчалар комплекс ионлар ёки комплекслар, таркибида ионлар бўлган бирикмалари эса координацион бирикмалар дейилади.

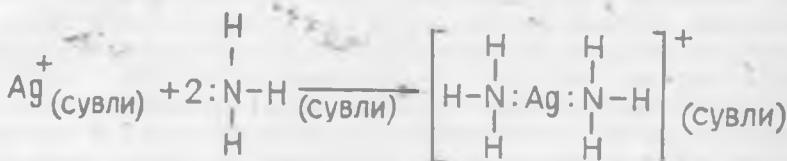
Координацион бирикмалар умумий ва анерганик химияда кенг тарқалган. Ҳозирги вақтда купгина металлорганик бирикмалар, витаминалар (B_{12}), қон гемоглобини, хлорофилл ва бошқалар ҳам шундай бирикмалардан ҳисобланади.

Комплекс бирикмаларда металл атомларини ўраб турувчи молекула ёки ионлар лигандлар (латинча ligare — боғловчилар) деб аталади. Улар энг камнда битта бўлинмаган валент электронлар жуфтига эга бўлади:



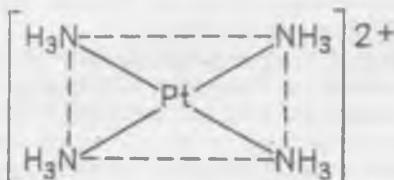
Баъзи ҳолларда металл билан унинг лигандлари орасида ҳосил бўлувчи боғларни мусбат ион билан манфий ион ёки қутбланган молекулаларнинг манфий томонлари орасида ҳосил бўлувчи электростатик тортишув билан ҳам тушунтирилади. Шунга кўра металларнинг комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусияти металл ионининг мусбат заряди ортиши ва унинг ион радиуси камайиши билан ортади. Ишқорий металларнинг ионлари Na^+ ва K^+ катта

Қийинчилик билан комплекслар ҳосил қылгани ҳолда оралиқ металларнинг күп зарядлы мусбат ионлари комплекс ҳосил қилишга мойиллиги билан ажралып туради. Cr^3 ионининг Al^{+3} ионига қаранды мустаҳкамроқ комплекс ҳосил қилиши ҳам диққатта сазовор. Металл иони билан лиганд орасыда ҳосил бўлувчи боф аввал лигандга тегишли бўлган электрон жуфтининг улар ўртасида музассамлашуви ҳисобига ҳам амалга ошуви қўйидаги мисолдан кўринади:



Комплекс ион ҳосил булганда, лигандлар металл атрофида йиғиляпти, деган маъно англанади. Металлниң марказий иони ва у билан боғланган лигандлар координацион сферани ташкил этади. Шунинг учун координацион биримларни ифодалашда ички координацион сферани бирикманинг бошқа қисмларидан ажратиш мақсадида квадрат қавслардан фойдаланилади. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ формуласига эга бўлган моддада $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ва SO_4^{2-} ионларини ичига олган координацион бирикма ифодаланган. Бу бирикмада тўрт молекула аммиак икки валентли мис билан тўғридан-тўғри бирикканdir.

Комплексдаги марказий металл атоми билан тўғридан-тўғри боғланган лиганд атоми дононор атоми дейилади. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ комплекси донор атоми азот атоми ҳисобланади.



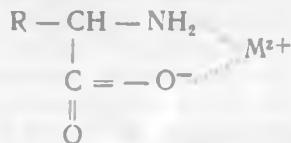
Металл иони билан боғланган донсон атоми сони унинг координацион сони деб юритилади. Юкоридаги комплексда платинанинг координацион сони 4 га, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ да эса кобальтнинг координацион сони 6 га тенг. Баъзи металлар ислари доимий координацион сонга эга бўлади. Уч валентли хром билан кобальтнинг координацион сони 6 га, икки валентли платинанини 4 га тенглиги аниқланган. Координацион сони кўпинча 4 ва 6 га тенг ўлади. Бу сон металл ионининг катта-кичклиги ва уни ўраб турган лигандларга ҳам боғлиқ бўлади. Лигандлар йирик бўлганда, улар металл иони атрофида камроқ тўпланади. Металлниң марказий атомига бириккан манфий заряд ташувчи лигандлар ҳам координацион соннинг камайиншига сабаб бўлади. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ комплексида никель (II) атоми атрофида аммиак-

нинг 6 та нейтрал молекуласи түпланса, $[NiCl_4]^{2-}$ комплексида түртта манфий зарядтанган хлорид ион йигилади. Түрт координацион сонли комплекслар тетраэдрик ёки текис — квадрат, олти координацион сонлилар эса октаэдрик геометрик түзилишга эга булади.

9.2. ХЕЛАТЛАР ВА УЛАРНИНГ БИОЛОГИК СИСТЕМАЛАРДАГИ РОЛИ

Биометалларнинг координацион биримларни организмда мұхым функцияларни бажаради. Оддий шароитда молекула ёки ионлар биометалл иони ҳамда битта донор атоми билан координацияланади. Бундай заррачалар монодентат («бір тиши») лигандлар дейилади. Буларга OH^- , F^- , Cl^- каби ва бошқа oddий ионлар киради. Баъзи күп атомлы анион (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ва бошқа)лар ҳам монодентат усулида координацияланыши мүмкінлиги аниқланған. Организмнинг 90% дан ортиқ массаси монодентат лиганд ҳисобланған ва кислород атоми орқали координациялашган сув молекуласига тұғри келади. Сув молекуласи үзігінде бурчак структурасы (O—H бөгларнан орасында бурчак 105° га тең) ва $1,87 \text{ \AA}$ га тең дипол моментига эга. Аминлар ва баъзи азотлы биримлар ҳам шу монодентат усулида битта донор атоми орқали координацияланади. Бидентат координацияланыш усули ҳам маълум. Бундай усулнинг амалга ошуви учун металл атомлари, иккі донор атоми, иккі углерод атомларидан беш ёки олти аъзоли ҳалқа ҳосил бўлиши зарур. Бидентат лигандлар орқали комплекс ҳосил бўлишида ҳалқаларнинг вужудга келиши «хелат эфектин» деб юритилади. Хелат координацион биримлар шунга ұхшаш монодентат лигандлар билан ҳосил қилинған биримларга нисбатан бирмунча барқарорлиги билан ажralиб туради (б аъзолилар олти аъзолиларга қараганда барқарор). Баъзи пайтларда бекарор бўлган түрт ва етти аъзоли ҳалқалар ҳосил бўлиши аниқланған.

Тирик организмде бўлган лиганд (биолиганд)лар яхши хелат ҳосил қилувчилардан ҳисобланади. Буларга α -аминоқислоталарнинг анионлари ($H_2NCHRCOO^-$), пирин ва пиридин қаторининг баъзи азотлы асослари, нуклеотидлар ва бозгалар киради. Тирик организмде ҳосил бўладиган координацион биримлардан металларнинг аминоқислотали комплексларини кўрсатиб ўтиш зарур. Булардан бири беш аъзоли хелат ҳалқаси қуйида кўрсатилган:

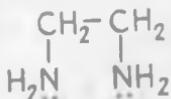


Аминоқислота комплекслари барқарорлиги қуйидаги қатордагидек ортади:

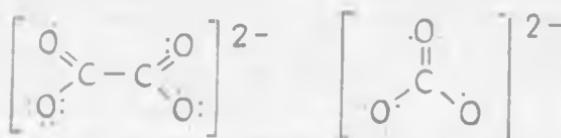


Бу ерда донор атомлари сифатида кислород билан амин азоти хизмат қилганда қатор ўз кучини тұла сақлайды.

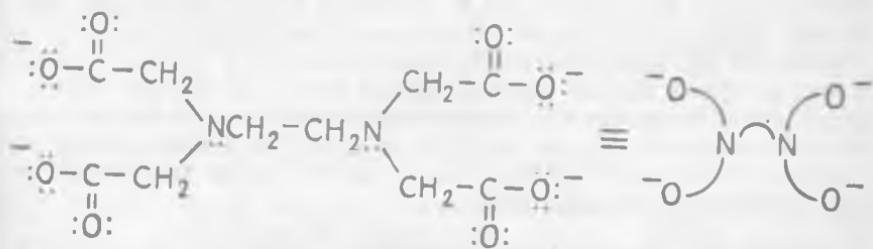
Икки ва ундан ортиқ донор атомига эга бўлган лигандлар металл ионлари атрофида координациялана олади. Булар полидентат лигандлар деб ном олган. Икки ва ундан ортиқ донор атомлари орасидаги металлни ўзларнга тортиб олиш хусусиятига эга эканниклари туфайли уларни хелатловчи (грекча қисқичбақа панжаси сўзидан) агентлар ёки қисқача хелатлар дейилади. Буларнинг оддий вакили диаминлардир.



Ушбу лиганддаги иккита азот атомида (донор атомларида) бўлинмаган электрон жуфтлар бир-бирларидан бирмунча узоқда жойлашган бўлиб, лиганд металл иони атрофида айлана олади, натижада ҳар иккала азот атоми металл билан координацион боғ ҳосил қила олади. Этилендиамин бидентат лиганд бўлиб, оксалат-ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ва карбонат-ион CO_3^{2-} ҳам шулар қаторига киради:



Этилендиамин тетрасирка кислота аниони бўлган қўйидаги полидентат лиганд ҳам кенг тарқалган:

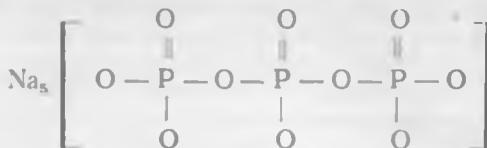


Этилендиаминтетрацетат- ион
(ЭДТА- 4)

Ушбу ион олтига донор атомига эга бўлиб, буларнинг ҳаммаси бир вақтнинг ўзида металл иони билан координацион боғ ҳосил қила олади, бунда лиганд металл иони атрофида буралиб қолади. Хелатловчи агентлар лигандларнинг аксича барқарорроқ комплекслар ҳосил қиласади.

Комплекс ҳосил қилувчилар анализларда, реакцияни ўтказиш учун халақит берувчи металлар ионларини тутиб қолишида, табиий сувларни қайта ишлашда ва бошқа мақсадларда қўлланади. Сувдаги катионлар комплексга ўтиб, совун ва синтетик ювуви чи воситаларнинг хоссаларига путур етказмайди. Таркибида Mg^{2+}

ва Ca^{2+} ионлар бўлган қаттиқ сувларни юмшатишида ишлатиладиган натрий триполифосфат



муҳим ва арzon синтетик юувучи восита ҳисобланади.

Углерод, водород, кислород ва азот биологик ҳужайраларнинг асосий массасини ташкил этади. Булар билан бир қаторда ҳаёт процессларининг тўла ўтиши учун яна бошқа элементлар — чунончи мис, темир, марганец, рух, кобальт ва молибден каби элементлар зарурлиги маълум. Уларда турли электрон-донор группалар билан комплекслар ҳосил қилиш хусусияти кучли намоён бўлади. Организмда кечадиган турли реакцияларни ўтказишга ёрдам берадиган катализаторлар — ферментлар ҳам металл ионлари туфайли мавжуд бўла олиши аниқланган. Қизиги шундаки, организм учун зарур химиявий элементлардан бирортаси етишмай қолганда унинг иш функцияси бузилади, киши бетоб бўлади, ўзини ёмон сезади. Бу ҳолнинг чўзилиши инсон ҳаётини тўхтатишгача олиб келган пайтлари қайд қилинган. Организм учун натрий, магний, кальций, калий, фосфор, олтингугурт ва хлор ҳам зарурлиги илмий асосда тасдиқланган.

Биологик процессларда катта роль ўйновчи кўп аъзоли гетроциклик бирикмалардан порфириналар ҳам комплекс бирикмалар ҳосил қиласди. Турли порфириналар бир-биридан таркибига кирган металлар ёки уринбосарлар группаси билан, шунингдек чеккадаги углеродга бириккан лигандлари билан фарқ қиласди. Гемоглобин ана шу порфириналар группасига киради. У қонда кислород ташувчи бўлиб хизмат қиласди. Қонда темир ва магний бўлиши гемоглобин билан боғлиқ. Организмда темир етишмаганда киши анемия касаллиги билан оғрийди. Бунда у қувватсизланади ва уйқучан бўлиб қолади. Темир ва шу каби бошқа микроэлементлар ўсимликлар учун ҳам зарур.

9.3. КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР НОМЕНКЛАТУРАСИ ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Комплекс бирикмаларни номлашда эмпирик номенклатурадан фойдаланилган. Бундай номларнинг бъязилари ҳозирги кунгача сақланиб қолган. Рейнеке тузи $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{NCS})_6]$ ана шундай комплекслардан биридир. Назарий ва аматий химия Халқаро иттифоқи (ИЮПАК) қабул қилган номенклатура Ватанимизда 1963 йилдан бошлаб жорий этилган булиб, комплекс бирикмалар учун у қуйидагича қулланилади:

1. Тузларда аввало катион номи, сунгра анион номи айтилади. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{\pm}$ — пентааминхлорокобальт (II)- хлорид.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{\pm}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ — гексаамин кобальт (III)- триоксалат хром (III).

2. Комплекс ионни ёки молекулани номлашда металларга қаралади. Лигандлар уларнинг зарядларидан қатъи назар алфавит тар-

зіда саналади. Комплекс формуласы ёзіб бұлғынгач, биринчи бұлып металл күрсатилади $K_2[Pt(NO_2)_2Cl_2]$ — калій дихлородинитритоплатинат (II).

3. Анион шигандарга «О» құшымчасини құшиб, нейтрал лигандрни эса молекула каби үқилади. Масалан, N_3^- — азидо, Br^- — бромо, ON^- — циано, $C_2O_4^{2-}$ — оксалато ва x^- к.

$K_4[Ni(CN)_4]$ — тетрацианоникелат (O) калий.

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ — гексааквоалюминий (III)- хлорид.

4. Ҳар турға кирудиң лигандрлар сонини (1 дан ортиқ бұлғанды) грекча сөнлар билан белгіланади (ди-, три-, тетра-, пента-, ва гекса- әзілдади, булар тегищлика лигандрлар сони 2, 3, 4, 5 ва 6 бұлғанды).

Агар лиганд номининг үзіда грек құшымчаси бўлса, масалан моноди- ва x^- к., унда лиганд номи қавғта олиніб, унга бошқа хилга кирудиң құшымча құшиб әзілдади (бис⁻, трис-, тетракис⁻, и гексакис каби ифодаланади, лигандрлар тегищлика 2, 3, 4, 5 ва 6 бўлғандади). $[Co(NH_3)_5CH_2CH_2NH_3]Cl$ — хлорид трис (этилендиамин) кобальт (III).

5. Комплекс анионлар номига —*ам* құшымчаси құшиб үқилади. Масалан: $K_4[Ni(CN)_4]$ тетрацианоникелат (O) калий.

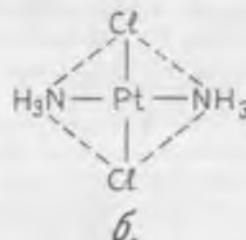
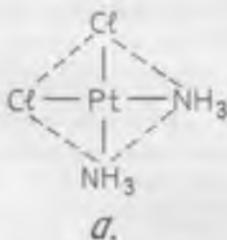
6. Металлнинг оксидланиш даражаси унинг номи ортига қавсга олинган рим сөнлари билан белгіланади. Масалан, $[Co(NH_3)_5Cl]^2+$ да кобальтнинг оксидланиш даражаси плюс учга тенглигини курсатиш учун римча (III) дан фойдаланилади.

Комплекс бирикмаларда структура (холат ва координацион) изомерия ва стерео (геометрик, оптик) изомериялар бор. Буларнинг биринчисида бирорта лиганд баъзи ҳолларда меңалл билан координацион боғ орқали тұғридан-тұғри боғланган бўлса, бошқаларида у кристалл түрнинг координацион таъсир доирасидан ташқарнда бўлади. Буни қуйидаги комплекс бирикма $[CrCl_3(H_2O)_6]$ мисолинда намойинш қилиш мумкин:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ — бинафша рангли модда

$\begin{cases} [Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O \\ [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O \end{cases}$ — кўк рангли моддалар

Стереоизомерлар бир хил химиявий соғланишига эга, лекин бир-бидан фазодаги жойлашуви бўйича фарқ қиласади. Қуйида күрсатилғанидек, $Pt(NH_3)_2Cl_2$ комплекс бирикмада хлор — лигандрлар ёнма-ён ҳолда (а) ёки қарама-қаршы томонларда жойлашиши мумкин.



Координацион сферада донор атомларининг турлича жойлашуви ҳисобига вужудга келадиган изомерия тури геометрик ёки *цис* ва *транс* изомерия дейилади.

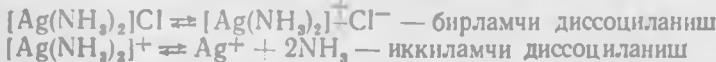
Қўйида: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ комплекс биринчидаги геометрик изомерларнинг кўринишни тасвирланган а) *цис*- изомер; б) *транс*- изомер.

Бир хил группалар ёнма-ён жойлашган изомер молекулалари *цис*-изомер, бир хил группалар бир-бираидан узоқда жойлашганини эса *транс*-изомер ҳисобланади.

Кўзгуда бир-бираининг аксини ифодаловчи изомерлар оптичизомерлар турига киради. Инсоннинг икки қули бир-бираига жуда ўхшагани билан уни бир-бираига жуда мос келади деб бўлмайди. Оптичизомерларнинг физик ва химиявий хоссалари ўзаро ўхшашдир.

9.4. КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИНГ БАРҚАРОРЛИГИ ВА УЛАРДАГИ БОҒЛАНИШ ТАБИАТИ

Комплекс бирикмаларнинг барқарорлиги анчагина факторларга боғлиқ булади. Бундай бирикмаларда ташқи ва ички доира-ларининг барқарорлиги ҳар хил булади. Ташқи доирадаги комплекс ион электростатик кучлар орқали боғланиб, сувли эритмаларда осон ажралади. Бундай парчаланиш бирламчи диссоциаланиш дейилади ва у кучли электролитлар каби тўла равишда ўтади. Ички сферада бўлган лигандлар марказий атом билан анча кучли боғланган бўлиб, кам даражада ажралади. Комплекс бирикманинг ички сферасидаги парчаланиш иккимачи диссоциаланиш деб юритилади.



Иккиламчи диссоциаланиш комплекс заррача, марказий ион ва лигандлар орасида мувозанат вужудга келгандагина мавжуд бўла олади. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ионлар диссоциаланиши барча кучсиз электролитлар диссоциаланиши каби массалар таъсири қонунинг бўйсунади ҳамда мувозанат комплекс константаси ёки беқарорлик константаси дейшилади:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^+}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

Комплекснинг беқарорлик константаси турли комплекс ионлар учун ҳар хил қийматга эга бўлиб, комплекснинг қанчалик барқарорлигини билдиради.

9.1- жадвалда кумушнинг бир турга кирувчи комплекслари учун беқарорлик константаси кўрсатилган:

9.1- жадвал

Комплекс ионлар	Беқарорлик константаси
$[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]^-$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_8)_2]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	$1 \cdot 10^{-21}$

Жадвал маңлумотларидан комплекснинг барқарорлиги нитрат ион $[Ag(NO_3)_2]^-$ дан циан $[Ag(CN)_2]^-$ ионга ўтиши билан ортиб боряпти. $[Ag(CN)_2]^-$ иони жуда барқарор бўлгани учун комплекс туз эрнитмасига калий йодид қўшилганда ҳам кумуш йодид чўкмаси ҳосил бўлмайди. Кумуш сульфиднинг эрувчаник қўпайтмаси жуда кичик бўлганлиги сабабли водород сульфид қўшилганда кумуш сульфид чўкмаси пайдо бўлганлиги сезилади.

Кейинги вақтларда комплекс бирималар мустаҳкамлигини характерлашда беқарорлик константасининг акси булган катталик барқарорлик константаси деб аташ таклиф қилинди. Улар орасида қўйидаги нисбат бор:

Масалан

$$K_{\text{барқарор.}} = \frac{1}{K_{\text{беқарор}}}.$$

$[Ag(NH_3)_2]^+$ иони учун барқарорлик константаси қўйидагича ифодаланади:

$$K_{\text{барқарор.}} = \frac{1}{K_{\text{беқарор}}} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}$$

Эритмаларда кучсиз электролитлар, масалан, кўп негизли кислоталардаги каби комплексларнинг босқични диссоциланиши учрайди.

Барқарорлик константаси марказий атом билан лигандларга кўп жиҳатдан боғлиқлиги амалда ислотланган. Марказий ионлари кучсиз қутблантириш хусусиятига эга комплексларда (ишқорий ва ишқорий ер металлар ионларида) барқарорлик марказий ион билан лигандлар орасидаги электростатик бирикишнинг кучайниши орқали ортиши аниқланган бўлиб, марказий ион ва лигандлар заряди юқори ҳамда уларнинг радиуси кам бўлганда комплекс барқарорлиги юқори бўлади. Бундай катионлар таркибида кичик давр элементлари (кислород, азот) ва F^- ионлари бор лигандлар билан бирмунча барқарорроқ бўлган комплекслар ҳосил қиласди.

Платина оиласи металлари ҳосил қиласган катионлари, симоб, кумуш ва олтии ионлари (буларда қутбланиш кучли намоён бўлади ва марказий атом билан лигандлар орасидаги боғланиш ковалент боғланишга яқин) енгил қутбланувчи лигандлар билан ҳосил қиласкан комплекслари бирмунча барқарор бўлади. Буларга таркибида фосфор ва олтингугурт атомлари I^- ионлари бор лигандлар мисол була олади. Уз лигандларини тез алмаштира оладиган комплекслар лабил ва қийин алмаштирувчилари эса инерт комплекслар деб юритилади. Лабил ва инерт комплекслар орасидаги фарқ вужудга келувчи мувозанатнинг ҳолати билан эмас, балки аксинча, лигандлар алмашингандаги реакция натижасида ҳосил бўладиган мувозанат тезлиги билан белгиланади.

Комплекс бирималарнинг асосий қисми металл марказий

иони билан лиганд аниони ёки қутбланган молекула орасидаги электростатик тортишув ҳисобига вужудга келади деб қаралади. Тортишув кучлари билан бир қаторда бир хил зарядланган лигандлар орасида электростатик итарилиш кучлари ҳам мавжуд бўлади. Натижада минимал потенциал энергияга эга бўлган барқарор атомлар (ионлар) групчаси вужудга келади.

Комплекс бирикмалар ҳосил бўлиш назарияси дастлаб асри-мизнинг йигирманчи йилларида В. Коссел билан А. Магнус томонидан ишлаб чиқилди. Олимлар ионларни деформацияланмайдиган шар зарядланган доираларга ўхшатиб, булар ўзаро Кулон қонуни бўйича бирикади, деган фикрни ўртага ташладилар. Комплекс ҳосил қилувчи ион ўзига тескари зарядланган ионни ҳам, қутбли молекулани ҳам тортаверади. Иккинчи томондан, марказий ион атрофида қанчалик кўп заррачалар тўпланса, комплекс ҳосил қилувчи заррачалар орасидаги ўзаро итарилиш кучлари ҳам шунчалик кўп бўлади.

Коссел билан Магнус ўз тажрибаларига асосланиб, лигандлар билан комплекс ҳосил қилувчилар орасидаги боғланиш энергиясини ҳисоблаб чиқдилар. Шунга кўра лигандлар сони кўпайиб бориши билан улар орасидаги ўзаро итарилиш кучлари кучаяди, бу эса комплекснинг мустаҳкамлиги камайишига олиб келади.

9.2- жадвалда турли зарядли ион-комплекс ҳосил қилувчилар нинг координацион сонлари кўрсатилган булиб, бир зарядлilar анча мустаҳкам комплекслардан ҳисобланади:

9.2- жадвал

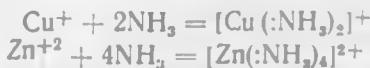
Тартиб сони	Комплекс ҳосил қилувчилар (ионлар)	Координацион сони
1.	Бир зарядлilar	2; 3
2.	Икки зарядлilar	4
3.	Уч зарядлilar	4; 6

Шундай қилиб, электростатик тушунчалар комплекс бирикмалар ҳосил бўлишини тушунтириб, уларнинг мустаҳкамлик дараҷасини назарий жиҳатдан аниқлашга ёрдам беради ва маълум даражада аниқланган координацион сонларни изоҳлаб беради. Аммо комплексларни деформацияланмовчи зарядланган доира сифатидаги агрегат деб қараш қўпол моделга кўз тутишdir ва шунинг учун бу тушунчалар уларнинг кўпгина ўзига ҳос хусусиятларини тушунтириб беришга ожизлик қилди. Чунончи, бу тушунчалар координацион сони тўртга teng бўлган бир қанча комплекслар (Pd^{+2} , Pt^{+2} ва бошқалар) ясси тузилишга эгалигини изоҳлаб бера олмайди. Зарядланган шарлар модели бўйича тушунтириладиган бўлса, бу ерда тўртта лиганд тетраэдрик ҳолда жойлашви энергетик жиҳатдан осонроқ бўларди.

Электростатик тушунчалар комплекс бирикмаларнинг магнит хоссаларини тушунтиришга ҳам ожизлик қилди.

Хозирги вақтда комплекс бирикмалардаги химиявий боғларни тушунтириш ва ҳисоблаш ишларида квант-химия методларидан фойдаланилмоқда. Бунда комплекс ҳосил бўлишининг валент боғлари методи ва кристалл майдон назариясидан фойдаланилади.

NH_4^+ иони аммиак молекуласида бўлинмаган электрон жуфтити борлиги туфайли ҳосил бўлиши маълум. Уни аммиак молекуласининг водород ионига бирикиши натижасида ҳосил бўлади деб тушунтирилади. Аммиак молекуласининг металлар билан бирикаб аммиакатлар ҳосил қилиши ҳам шу тариқа боради:

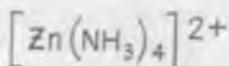


Валент боғлар методи бўйича комплекслар ҳосил бўлишида лигандларнинг бўлинмаган электрон жуфтлари қатнашган ҳолда доноракцептор боғлар вужудга келади. Шу электрон жуфтлар лиганд билан марказий ион орасида комплекс ҳосил қилувчининг эркин гибрид орбиталларини эгаллаган ҳолда умумлашади.

Юқорида келтирилган мисолдаги Cu^+ ва Zn^{+2} ионлари учинчη тугалланган қаватга эга булиб, туртинчи қаватда эса уларда бүш s - ва p -орбиталлар бор. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ комплексида аммиакнинг икки электрон sp -гибрид орбиталларини эгаллайди, бундай гибридланиш зарра-рачанинг түғри чизиқли бўлишини белгилайди. $[\text{Zn}^{+2}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ комплексида эса туртта электрон жуфт sp -гибридланган орбитални эгаллайди ва бунда комплекс тетраэдрик тузилишга эга бўлади.

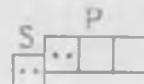
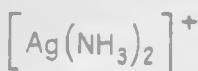
Донор-акцептор боғланиш ҳосил бўлишида комплексларда s ва p -орбиталлар билан бир қаторда d -орбиталлар ҳам қатнашуви мумкин. Бунда валент боғлар назариясига кура гибридланиш d -орбиталлар иштироқида боради. Шундай қилиб, комплекслар ҳосил бўлишида sp , sp^2 , sp^3d ва sp^3d^2 -гибридланиш ҳоллари учрайди. Бунда комплекслар тегишлича чизиқли, тетраэдрик, ясси квадрат ва оқтаэдрик тузилишга эга бўлади.

Юқорида келтирилган комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ да рух иони лигандлар учун (схемада шартли равишда нуқталар билан кўрсатилган) электрон жуфтларни битта $4s$ ва учта $4p$ орбиталлар узатади.



бунда sp^3 -гибридланиш (тетраэдрик координацияланиш) амалга ошади.

Координацион сони иккига teng бўлган sp -гибридланган $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]^+$ комплексида лигандлар чизиқли координацияланган бўлади:

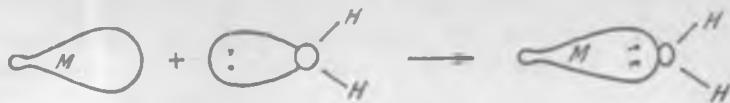


Валент боғлар методи комплекс бирикмаларнинг маълум координацион сонлари ҳамда геометрик шаклларини тушунтириб беради, шунингдек, комплексларнинг реакцияга киришиш-кириш-маслигини олдиндан айтиб беришга ҳам имкон беради. Бироқ валент боғлар методи комплексларнинг оптик хоссаларини, улардаги боғланишнинг барқарорлигини миқдорий жиҳатдан ифодалаш ва стереохимия масалаларини анализ қилишда бирмунча ожизлик қиласди.

9.5. КРИСТАЛЛ МАЙДОН НАЗАРИЯСИ

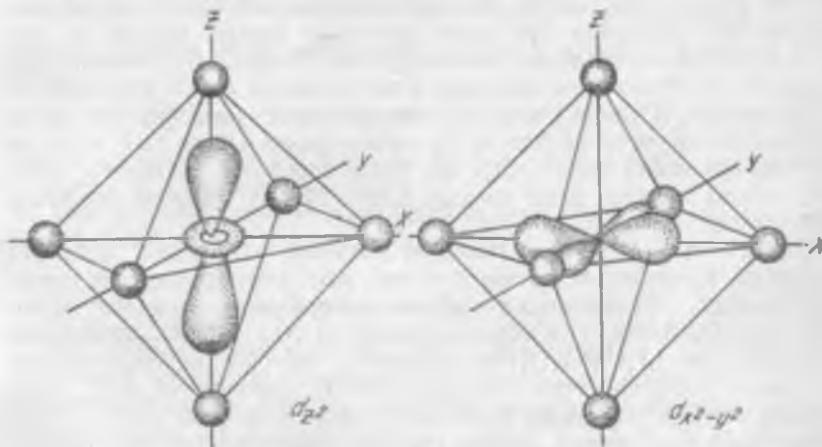
Ушбу назария қаттиқ кристалл моддалар хоссаларини изоҳлашга қаратилган. Бу назарияга мувофиқ барча металлар ионлари комплекс ҳосил қилиш хусусиятига эга булиб, бу оралиқ элементларда кучлироқ намоён булади. Оралиқ металлар комплексларнинг магнит хоссалари ва ранги металлар атомлари орбиталларидан d -электронлар борлиги билан изоҳланади. Оралиқ металлар комплексларидаги химиявий боғланиш моделини ва бу моддаларга хос бўлган хоссалар кристалл майдон назарияси ёрдамида тушунтирилади. Бу назария марказий ионнинг d -орбиталларига лигандлар тасвир этишини кўрсатади. Эркин атом ёки ионнинг битта электрон қобиғига тегишли барча d -электронлар энергияси бир хил бўлиб, бу электронлар бир энергетик сатҳни эгалайди.

Металл ионининг ўз атрофига лигандлар (масалан, сув) тўпаш хусусияти Льюиснинг кислота-асос бирикиши назарияси асосида тушунтирилади. Бунда асосни, бошқача қилиб айтганда лигандни электрон жуфтлари донори деб қараш мумкин. Бу электронларни акцептор ролини йўновчи металл ионининг вакант гибрид орбитали қабул қиласди. Металл иони билан уни ўраб турувчи лигандлар орасидаги тортишиш металл ионидаги мусбат заряд билан лиганддаги манфий зарядлар орасида вужудга келадиган электростатик кучлар ҳисобига амалга ошади, деб фараз қилиш мумкин. Ион ҳолатдаги лигандлар (масалан, Vg^- ёки SCN^-) бўлганда электростатик бирикиш металл марказидаги мусбат заряд билан ҳар бир лиганддаги манфий заряд орасида қарор топади. Лиғандлар сифатида нейтрал молекулалар ҳаракатда бўлса (масалан, сув ёки аммиак бўлганда), бу қутбли молекулаларнинг бўлинмаган электрон жуфтлари жойлашган манфий қисми металл марказга томон йўналган бўлади. 9.1-расмда кўрсатилганидек, лигандлар марказий металл билан кучли равиш-



9.1-расм. Металл атоми билан лиганд орасидаги Льюис кислотаси ва асоси орасида донор-акцептор бирлишишнинг вужудга келиши.

да боғланади. Льюис асоси ролини бажарувчи лиганд металлининг гибрид орбиталига электронни бериб, узи электрон донори бўлиб хизмат қиласди. Аммо лигандлар бир-биридан қочишига ҳам интилади. Шу сабабли ҳар қандай комплексда ҳам лигандларнинг металлга тортишув кучи билан лигандларнинг ўзаро тортишиш кучлари орасида мувозанат вужудга келади. Лигандрарнинг металл марказ атрофида геометрик жойлашувчи металл билан лигандлар орасида максимал тортишув кучларининг вужудга келиши лигандлар орасидаги тортишиш кучларини минимал ҳолатга келтиради. Бу барқарор комплекс ҳосил бўлишининг асосий шарти ҳисобланади. Бир вақтнинг ўзида металл ионининг ташқи электронлари билан лигандлардаги манфий зарядлар орасидаги итарилиш содир бўлади. Буни кристалл майдон таъсири ёки лигандлар майдони дейилади. Натижада металл ионининг d -электронлари энергияси ортади. Металл иони d -орбиталларининг ҳаммаси лигандлар майдони таъсирига бир хилда берилмаслиги ҳам мумкин, албатта. d -орбиталларнинг шакли беш хил бўлиши мумкинлиги аннәланган (x , y , z ўқларида). Кристалл майдон назарияси d -электрон булутлари лигандлар эгаллаган жойларни банд қилмасликка интилишини назарда тулади. Марказий ионнинг d -электронлари сони кўпайганда комплекснинг барқарорланиш энергияси ўзгаради.

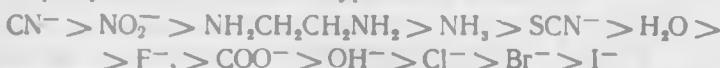


9.2-расм. Октаэдрик комплексда d_z^2 ва $d_{x^2-y^2}$ орбиталларининг ҳолати.

9.2- расмда лигандлар билан $d_{x^2-y^2}$ ва d_{z^2} орбитал орасидаги энг күп электростатик қаршилик кучи пайдо бўлади. d_{xy} - орбиталга лигандлар таъсири камроқ бўлади. Қолтган d - орбиталлар эса қуян энергетик ҳолатни эгаллайди.

Тетраэдрик комплексларда лигандлар d_{xy} , d_{yz} ва d_{zx} орбиталларга энг күп электростатик қаршилик кўрсатади, бу ерда $d_{x^2-y^2}$ ва d_{z^2} орбиталлар қуян энергетик ҳолатни эгаллайди.

Лигандлар ҳосил қилган майдон кучининг лигандлар табиатига боғлиқлиги аниқланган. Комплекс биримлар спектрини ўрганиш лигандлар кристалл майдон кучининг сусайиб бориши бўйича қуяндаги қаторга жойланишини кўрсатган:



Бу кетма-кетлик спектрохимиявий қатор дейилади.

Комплексларнинг чуқурроқ тадқиқ қилиниши натижасида оралиқ металлар ионлари билан лигандлар орасидаги химиявий боғланиш қисман ковалент характеристега эга эканлиги аниқланган.

10-бо б. ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ УМУМИЙ ХОССАЛАРИ ВА УЛАРНИНГ АСОСИЙ БИРИКМАЛАРИ

s- элементлар

10.1. БИРИНЧИ ГРУППА АСОСИЙ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХОССАЛАРИ

Биринчи группа асосий группачаси элементлари ишқорий металлар деб аталиб, улар Li, Na, K, Rb, Cs, ва Fr элементларидан иборат. Бу элементларнинг ташки электрон қаватларида s^1 электронлари мавжуд. Шунинг учун бу элементлар химиявий реакция пайтида s^1 электронни осонгина йўқотиб кучли қайтарувчи хоссасини намоён қилади ва доимо $+1$ га тенг оксидтаниш даражасига эга бўлади. Бу элементларда Li дан Fr га томон атом радиуслари катталашади, аммо ион зарядлари ўзгармайди. Шунинг учун бу элементларнинг металлик ва қайтарувчилик хоссалари ортиб боради. Бу элементларни ишқориий металлар деб аталишига сабаб, улар сув билан шиддатли реакцияга кирнишиб, асос ва водород ҳосил қиласди. Ҳосил бўлган асослари эса кучли ишқорлардир.

Табиатда учраши. Ишқориий металлар соф ҳолда табиатда учрамайди. Кўпгина элементларга ўшшаб, улар алюмосилкатлар таркибида учрайди. Литийнинг энг муҳим минераллари лепидолит $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$, сподумен $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$, амблигонит $\text{Li Al PO}_4\text{F}$ ёки $\text{Li Al PO}_4\text{OH}$ ва бошқалар. Натрий минераллари тош туз NaCl , глаубер тузи $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, криолит $\text{Na}_3\text{Al F}_6$, бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, чили селитраси NaNO_3 , дала шпати $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{SiO}_2$ ҳолида учрайди. Каалий минераллари сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, дала шпати $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{SiO}_2$, сильвин KCl, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ва ўсимлик кули таркибида K_2CO_3 ҳолида учрайди.

Рубидий элементи табиатда кенг тарқалған бұлишига қарамай, мұстақіл минераллар ҳосил қылмайды. Табиатда у калийнинг йұлдоши ҳисобланиб, турли тоғ жинслари айниқса, алюмоシリкатлар таркибида урайдн.

Цезий элементи рубидийга қараганда анча сийрак элемент ҳисоблады. Таркибида эңг күп цезий бұлған минерал — полуцит $4 \text{Cs}_2\text{O} \cdot 4 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ дир.

Франций элементи минераллари табиатда учрамайды, унинг изотоплари сунъий равищда ҳосил қилинади.

Олин иши. Таркибида бу элементлар бұлған минераллар бириңчи навбатда бойитилади. Бойитилған рудалар таркибидаги элементларни әртимага ёки қайта ишлаш учун қулай қолға айлантирилиб қуидеги усулдар билан олинади.



Ҳосил қилинған Li_2SO_4 ни карбонатлар қолида чуктирилади:



Ҳосил қилинған карбонатлар HCl иштирокида әртимага үтказилади.



Ҳосил қилинған LiCl ни 1:1 нисбатда KCl түзи билан аралаштырып суюқлантирилади ва электролиз қилинади. Бунда анод сифатида графитдан, катод сифатида темир электродлардан фойдаланылади. Катодда Li метали қайтарылади:



Анодда эса хлор иони оксидланады: $2 \text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$



Ҳосил қилинған литий минералини ишкөр таъсирида әртимага үтказилади.



Ҳосил қилинған LiOH әртимаси HCl таъсирида LiCl түзиге айлантирилади ва электролиз қилинади.

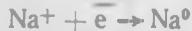
3. Тоза қолдаги литий металы литий оксиди Li_2O ни кремний ёки алюминий билан қайтарып олинади:



Натрий металы асосан иккى хил усул билан олинади:

1. Натрий гидроксидни суюқлантириб, электролиз қилинади.

Бунда катод темирдан, анод эса никелдан ясалади. Катодда Na метали қайтарылади:



Анодда эса OH^- ионлари оксидланыб, кислород ажратылб чиқады:



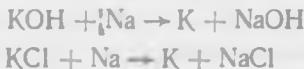
Бу усул тоза ҳолда натрий олниши ва процесснинг паст температурада олиб борилиши каби афзалликтарга эга. Лекин хом ашё сифатидаги NaOH нинг таннархи бирмунча юқорилгини эслатыб үтиш лозим.

2. NaCl тузини суюқтандырып, электролиз қилинади. Бу усулда хомаше сифатида тоза ҳолдаги NaCl иштатылса, NaCl билан Na металлининг суюқтаниш температуралари бир-бирига яқин бұлғаны учун натрий металини соғ ҳолда ажратып олиш анчагына ноқулайдыр. Бундан ташқары, натрийнинг түйинган бүг босими таҳминан ҳавонинг түйинган бүг босимига яқин қийматтаға эга, бу эса натрийнинг күп йүқөлишига сабаб булади. Шунинг учун NaCl тузига KCl , NaF ёки CaCl_2 тузлары аралаштырылып, уннинг суюқтаниш температурасини камайтырып, электролиз қилинади. Катодда Na ва K металлары қайтарылади. Бу аралашмани ҳайдаб Na ажратып олнади. Анодда эса Cl^- иони оксидланади:



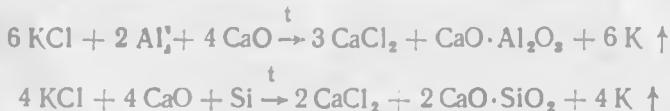
■ Юқорида күриб үтилган усулларни калий металини олиш учун құллаш мүмкін әмас. Чунки калийнинг реакцияға киришиш хусусияти кучли, яғни ажратып чиқаётган кислород билан тезда оксидланыб кетади. Шуннинг учун калийни олишда қуйндаги усуллардан фойдаланылади:

1. Суюқтандырылған KOH ёки KCl әртегасыдан калийнин натрий билан сиқып чиқарылади:



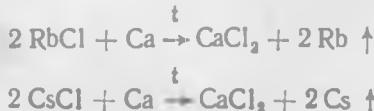
2. KCl ва NaCl тузлары аралашмасны суюқтандырып электролиз қилинади. Катода қайтарылған Na ва K аралашмаларини ҳайдаб калий ажратып олнади.

3. KCl тузини вакуумда алюминий ёки кремний билан қайтарып олнади.

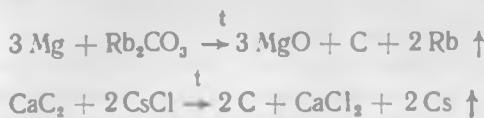


Рубидий ва цезийни олишнинг энг қулай усуллари қуйндагилардан изборат:

1. Хлорли бирнекталарини қнэдириб, вакуумда Ca билан қайтарылади:



2. Карбонатлари ёки хлоридлари юқори температурада Mg ёки CaCl_2 иштирокида қайтарылады:



Li, Na, K металлары саноатта герметик беркитилгап темир идишларда, лабораторияда эса керосинда сақланады. Rb ва Cs металлари пайвандланган шиша ампулаларда сақланады.

Хоссалари. Li, Na, K, Rb элементлари оқ күмүш рангли ялтироқ, Cs сарғыш тилдә рангли, осон суюқланадиган металлардир. Ҳавода ўз-ўзидан оксидланады. Оксидланиши нам ҳавода шиддатлы рүй берады. Бу элементлар иссиқликни ва электр токини яхши үтказади. Калий ва рубидий күчсиз радиоактив хосасини намоён қыдади. Францийнинг күп яшайдиган изотоплари йүк. Табиатда учрайднган ^{223}Fr ^{87}Br -изотопининг емирилиш дәвери 21 минутни ташкил этади. Ҳамма ишқорий металлар кучли қайтарувчилардир. Уларнинг стандарт электрод потенциаллари манфий бўлиб, катта қийматга эга. Ишқорий металлар ҳосил қилган молекулаларда кўпинча ион боғланиш мавжуд. Бу боғланиш литийдан цезийга томон группа бўйича камайиб боради. Суюқлантирилганда элементлар ионлашган ҳолатда бўлиб, электр токини яхши үтказади. Ишқорий металлар ионлари комплекс бирималар ҳосил қилмайди, чунки уларнинг зарядлари кичик, радиуслари эса каттадир. Бундан ташқари уларни ташқи электрон қаватларида d -электронлар мавжуд эмас.

Бирималари. Ишқорий металлар водород билан қиздириганда бириниб гидридлар ҳосил қиласи:



Бу гидридлар ионли панжарага эга бўлган қаттни кристалл моддалардир. Гидридларда водород иони H^- анион ролини бажаради. Буни суюқлантирилган ёки аммиакли эритмаларини электролиз қилиш натижасида водород молекуласи анодда ҳосил булиши билан исботлаш мумкин. Гидридларнинг термик барқарорлиги LiH дан CsH га қараб группа бўйича камайиб боради. Ишқорий металларнинг гидридлари кучли қайтарувчилардир. Сув билан шиддатли реакцияга киришиб водородни сиқиб чиқаради:



Қиздирилганда гидридлар CO_2 билан бириниб, органик бирималар ҳосил қиласи:



Ишқорий металлар гидридларнинг реакцияга кириш хусусияти LiH дан CsH га ўтган сары ортиб боради. Ҳамма ишқорий металлар кислород билан осон реакцияга киришади. Ортиқча миқдорда кислород иштирокида литий Li_2O ва қисман Li_2O_2 ҳосил қиласи, натрий эса

Na_2O ва Na_2O_2 , K , Rb , Cs лар эса $\text{Э}_2\text{O}$ ва ЭO_2 таркибли оксид ва қүш пероксидлар ҳосил қиласди.

Литий ва натрий оксидлари рангсиз, калий ва рубидий оксидлари сариқ, цезий оксиди эса қизгиш тусли моддалардир. Бу металларнинг пероксидлари диамагнит O^{-2} ионига, қүш пероксидлари эса парамагнит O_2 ионига эга булиб, нейтрал O_2 молекуласидан боғланиш энергияси билан қисман фарқ қиласди. Пероксидлар ва қүш пероксидлар кучли оксидловчилардир. Ишқорий металларнинг пероксидлари водород пероксиднинг тузлари булиб, сувда эриши натижасида тұлық гидролизланади:



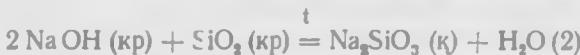
Хосил бұлган H_2O_2 ишқорий муҳитда тезда сувга ва кислородга парчаланиб кетади. Ишқорий металларнинг қүш пероксидларнiga сув таъсир эттирилса, кислород ажралиб чиқади:



Ишқорий металларнинг оксидлари сув билан яхши реакцияга киришиб, гидроксидлар ҳосил қиласди:



Ишқорий металларнинг гидроксидлари рангсиз, сувда яхши эрийдиган, осон суюқланувчи кристалл моддалардир. Саноатда энг күп ишлатыладиган ишқорлар асосан ўювчи натрий, NaOH , ўювчи калий (KOH) дир. Бу ишқорлар кучли кристаллогидратлар бұлгани учун ҳаводаги намни осон ўзига бириктириб олади. Суюқлантирилган ишқорлар чинни ва шишаларни эрита олади:



Үювчи натрий техникада асосан NaCl эритмасини электролиз қилиш усули билан олинади. Бунда катод сифатида темирдан, анод сифатида графитдан ясалған электродлар ишлатилади.

Катодда сув қайтарилади:



анодда хлор иони оксидланади:



Катодда қайтарылмаган Na^+ ионлари билан OH^- бирикіб NaOH ни ҳосил қиласди. Бу NaOH унча тоза бұлмайды, чунки уннинг таркибида электролизга учрамаган NaCl бұлади. Тоза ҳолдәги NaOH олиш учун, катод сифатида симобдан фойдаланилади. Ү ҳолда катодда водород ажралиб чиқмай, натрий иони қайтарилади:



Ажралиб чиқкан Na металини симоб үзіда әритиб амальгама ҳосил қиласди. Амальгамани сувли идиштарга солинганды, таркибидаги Na эриб, NaOH ҳосил қиласди.

Баъзи холларда NaOH ни, сода эритмасини оқакли сув билан ишлов бериш усули орқали олиш мүмкін:



Хамма ишқорий металлар кислоталар билан реакцияга киришиб, туз ҳосил қиласы да, әздеңде өзгеше қынады:



Ишқорий металлар озгина қиздирилганда галогенлар билан бирикіб галогенидлар ҳосил қиласы да:



металларга олтингугарт таъсир эттириб ёки ишқорларни водород сульфид билан нейтраллаб ишқорий металларнинг сульфидлари ҳосил қилинады:



Ишқорий металлардан фақаттана Li оддий шаронтда азот билан бирикіб нитрид ҳосил қиласы да:



Литийнинг бу нитриди сув билан шиддатлы реакцияга киришади:



Бошқа ишқорий металларнинг нитридлари юқори температурада ва электр учқунлари таъсирида ҳосил қилиниб, улар оддий шаронтда бекарор бұлған газлардир. Ишқорий металлар күп асослы кислоталар қолдуклары билан ўрта $\text{Э}_2\text{CO}_3$; $\text{Э}_2\text{SO}_3$; $\text{Э}_2\text{SO}_4$; $\text{Э}_3\text{PO}_4$ ва нордон ЭHSO_3 ; ЭHSO_4 ; $\text{ЭH}_2\text{PO}_4$; $\text{Э}_2\text{HPO}_4$; ЭHS тузлар ҳосил қиласы да. Бу элементларнинг нордон тузлар ҳосил қилиши ва уларнинг термик барқарорлігі группа бүйіча Li дан Cs га қараб ортиб боради. Ишқорий металларнинг тузлары асосан сувда яхшы ерійдиган моддалардир.

Халқ хұжалигининг күпгина соқаларда кенг құлланылуви сода ҳозирги пайтда қуйидаги уч усул билан олинади:

1. Ли блан усули. Бу усулда ош тузига концентранган сульфат кислота таъсир эттириб, натрий сульфат ҳосил қилинады. Ҳосил қилинган натрий сульфат оқактош ва күмир билан аралаштириб печда қиздирилади, яйни



2. Сольвей усули. Бу усулда ош тузи аммиак ва карбонат ангириди билан түйинтириб NaHCO_3 чукмага туширилади.



Чүкмани қыздыриб сода ажратиб олинади.



3. Электролитик усул. Сш тузи эритмасини электролиз ки-лиш натижасында ҳосил бўлган ўювчи натрийни карбонат ангидрид таъсирида чўктириб, сунгра уни қыздыриб сода олинади.



Ҳосил бўлган CO_2 яна қайта ишлатилади.

Ишлатилиши. Ишқорий металлар ва уларнинг бирнкамалари органик моддаларни синтез қилишда, алюминий ишлаб чиқариш, шиша ва керамик моддалар олиш, сунъий тола ишлаб чиқариш ва минерал ўғитлар олишда ишлатилади.

10. 2. ИККИНЧИ ГРУППА АСОСИЙ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Иккинчи группа асосий группачаси элементларига Be , Mg , Ca , Sr , Ba , Ra лар киради. Бу элементларнинг ташқи электрон қаватларида s^2 электронлари мавжуд. Шунинг учун химиявий реакция пайтида s^2 электронларини бериб, +2 га тенг оксидланиш даражасини намоён қиласидилар.

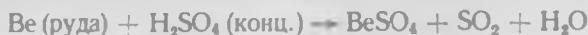
Уларнинг қайтарувчилнк хоссалари ишқорий металларнинг қараганда кучсироқ ифодаланган. Иккинчи группа асосий группачаси элементларнинг ион радиуслари ишқорий металларнинг ион радиусларидан кичик. Шунинг учун бу элементларнинг гидроксидлари ишқорий металларнинг гидроксидларнга қараганда кучсиз асос хоссасини намоён қиласиди. Бу элементларнинг гидроксидларини асос хоссалари группа бўйича Be дан Ra га томон ортиб боради, чунки элементларнинг ион радиуслари ортиб боради. (Be(OH)_2 , амфотер, Mg(OH)_2 , кучсиз асос, Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 лар кучли асос хоссасига эга. Be билан Mg бир группада ёнма-ён жойлашганига қарамай, хоссалари бир-биридан кескин фарқ қиласиди: бериллий оксиди ва гидроксиди амфотер хоссага, Mg элементининг оксиди ва гидроксиди эса асос хоссасига эга. Бунга сабаб шуки, Be нинг ион радиуси Mg нинг ион радиусига қараганда икки марта кичик.

Бериллий. Бериллий иккинчи группа асосий группачасига жойлашган булиб, $1 s^2 2 s^2$ электрон конфигурациясига эга. Унинг оксидланиш даражаси +2 га тенг. Бериллийни биринчи булиб 1827 йилда Велёр бериллий хлоридни калий билан қайтариб олишга муваффақ бўлган.

Табнатда учраши. Бериллий табнатда асосан берилл Al_2O_3 · 3 $\text{BeO} \cdot 6 \text{SiO}_2$, феникит $2 \text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$, хризоберилл $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$ минераллари ҳолида учрайди.

Олиниши. 1. Таркибида бериллий бўлган рудалар бойитилади.

Хосил қилингандык концентрат оқактош білтан аралаштириб күйдирилади, сүнгра бу қотишма концентрангандык H_2SO_4 билан ишланады;



Хосил қилингандык бериллий хлорид тузини натрий хлорид билан аралаштириб (суюқланыш температурасини пасайтириш мақсады) суюқлантирилады ва электролиз қилинады. Қатодда бериллий металл ҳолида қайтарилады.

2. Бериллийничегұ фторлы бирикмасын индукцион электр печларда магний билан қайтариб металл ҳолида олиш мүмкін:



Хосил бұлған Be металини 1300° да суюқлантириб MgF_2 шлакидан ажратылады.

Хоссалар и. Бериллий гексагонал кристалл тузилишга эга бұлған, күлранг күмушсізмөн ялтироқ металл. У сувда ва ҳавода BeO ҳолида юпқа парда билан қопланады. Оддий шароитда хлорид, концентрангандык сульфат кислоталар ва ишқорлар билан реакцияға киришиб, түзлар хосил қиласы.



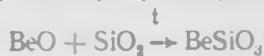
Бериллий концентрангандык кислота таъсирида пассивланады, суюқлантирилган HNO_3 да яхши эрийди.



Бериллий қыздырылғанда N_2 , P , S , C ва галогенлар билан Be_3N_2 ; Be_3P_2 ; Be_2C ; BeG_2 таркиби бирикмалар ҳосил қиласы.

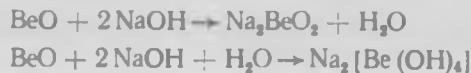
Бериллий бирикмалар и.

Бериллий оксид BeO — амфотер ҳосасынан эга бұлған, юқори температурада суюқланувчи, сувда әримайдыган сұқрангли күкүн. Юқори температурада суюқлантирилғанда кислоталар ва асослы оксиддер билан реакцияға киришиб түз ҳосил қиласы:

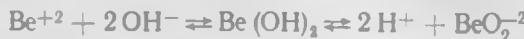


Бериллий оксиди қайнақ кислоталар ва ишқорлар билан реакцияға киришады:





Бериллий оксиди ўтга ва иссиқликка чидамли шиша ва чинни материалларни олишда, атом техникасида, органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади. Бериллий гидроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$ амфотер хоссага эга бўлган, сувда эримайдиган оқ рангли чўкма. Кислота ва асос хоссасига эга эканлигини қўйидаги схема билан тушунтириш мумкин:



Шунинг учун $\text{Be}(\text{OH})_2$ кислоталар ва ишқорлар билан реакцияга киришади:



Бериллий нитрид — Be_3N_2 жуда қаттиқ, юқори температура да суюқланадиган рангиз кристалл модда. Қиздирилганда сув ва кислоталар таъсирида парчаланади.



Бериллий гидрид BeH_2 — кучли қайтарувчи хоссага эга бўлган полимер модда. Уни BeCl_2 га эфир эртмасида LiH таъсириб ҳосил қилиш мумкин:



BeH_2 сув таъсирида осон парчаланиб водород ажralиб чиқади.



BeH_2 амфотер хоссага эга бўлгани учун ишқорий ва кислотали гидридлар билан бирнишиб комплекс бирикмалар ҳосил қиласиди:



Бериллий карбидлар BeC_2 ва Be_2C — бериллий кукунига юқори температурада ацетилен ёки бериллий оксидига чўглатилган кўмир таъсириб эттириб ҳосил қилинади:



Бериллий карбидлар сув билан шиддатли реакцияга киришади:



Бериллий фторид BeF_2 — сувда осон эрийдиган, шиншасимон бир неча модификацияга эга бўлган модда, у ишқорий металларнинг

фторидлари билан сувда яхши эрийдиган комплекс бирикмалар ҳосил қиласы:



Бериллий хлорид BeCl_2 сувда яхши гидролизланадиган ранг-сиз кристаллогидрат модда:



Шунга күра бериллийнинг кислородлы тузлары $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, BeSO_4 мавжуд. Булар күпгина тузлар билан құшалоқ бирикмалар ҳосил қиласы:



Бериллий тузлары мазасы ширин таъмга эга булишига қарамасдан за харлы моддалардир.

Ишлатилиши. Бериллий ва унинг бирикмалари иссиқликка ва үтга чидамли, шиша, керамик буюмлар олишда, әземет саноатида, медицинада, қышлоқ хұжалик заражунаңдаларига қарши курашишда, тұқымачылық ва кондитер саноатида органик моддаларни синтез қилинша ишлатылады.

Магний. Магнийнинг электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ дир. Тоза ҳолатда магнийни биринчи бұлғып 1829 йылы А. Бюсси ажратыб олған. Тартиб номери 12, атом массасы 24, 312. Магнийнинг учта барқарор изотопи маълум: ^{24}Mg ; ^{25}Mg ; ^{26}Mg . Табиатда магний асосан силикатлар — оливин Mg_2SiO_4 минерали ҳолида, карбонатлар — доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, ва магнезит MgCO_3 минераллари ҳолида, хлоридлар — карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ минералы ҳолида учрайди. Бундан ташқары денгиз сувлары таркибида MgCl_2 ҳолида учрайды.

Олинини. 1. Тузлары $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ еки MgCl_2 ни суюқлантириб электролиз қилиш усулы билан олинади. Бунда катодда Mg әркін ҳолда, анодда эса Cl_2 ажралиб чиқади.

2. Металлотермик усул. Бу усулда вакуум электр печларидан 1200 — 1300° С да қиздирилген доломитни кремний билан қайтарып олинади:



3. Углеродотермик усул. Бу усулда магний бирикмалари үюкори температурада қиздирилиб оксидларга айлантириледи ва чүглатылған күмир билан қайтарылади.



Хоссалари. Магний оқ кумуш ранг ялтироқ, асос хоссасыга эга болған металл, зичлик массасы 1,74 г. cm^3 , суюқланиш температурасы 650° С, қайнаш температурасы 1103° С. Магний ҳавода оксидләніб, хи-

ралташади. Магний үз бирикмаларыда ҳамма вақт иккى валентли бұла-ди, координацион сони 6 га тенг.

Магний совуқ сув билан жуда суст, қайноқ сув билан тезда реак-цияға киришади:



Магний HF ва H_3PO_4 кислоталарда кам эрийди, HCl ; H_2SO_4 ; HNO_3 кислоталарда яхши эрийди.



Магний ишқорларда әримайди. Магний қыздырылғанда күпгина метал-лар таъсирида Mg_3Al_2 , Mg_3Sb_2 , Mg_3Pb таркибли ин терметалл бирикмалар ҳосил қиласы. Бундан ташқари магний қыздырылғанда күпгина металлмаслар билан бирикіб, $MgSi$, Mg_2P_2 , MgS , $MgCl_2$ таркибли бирикмалар ҳосил қиласы. Магний водород билан оддий ша-ронтда бирикмайди. Фақат 200 атмосфера босимида ва 570°С да катали-заторлар иштирокида бирикади. Магнийнинг водородлы бирикмаси асосан билвосита усул билан олинади. Масалан:



Магний гидрид MgH_2 күкүн ҳолидаги кумуш ранг қаттық модда, сув таъсирида осон парчаланади. Алюминий ва бериллий гидрид-ларига қараганда термик барқарор. Бундан ташқари магнийнинг гидрид-борат $Mg[BH_4]_2$ ва, гидрид — алюминат $Mg[AlH_4]_2$ би-рикмалари ҳам маълум.

Магний оксид MgO — юқори температурада суюқланадиган, асос хоссасига эга бўлган оқ тусли кристалл модда. Техникада асосан магний карбонатни термик парчалашиб натижасида олинади:



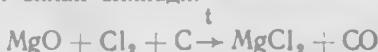
Магний оксид қайноқ сувда жуда оз эрийди, кислоталар билан реак-цияға киришиб туз ҳосил қиласы:



Магний гидроксид $Mg(OH)_2$ — сувда кам эрийдиган, асос хоссасига эга бўлган кристалл модда. Магний гидроксид аммоний туз-ларидан аммиакни сиқиб чиқара олади.

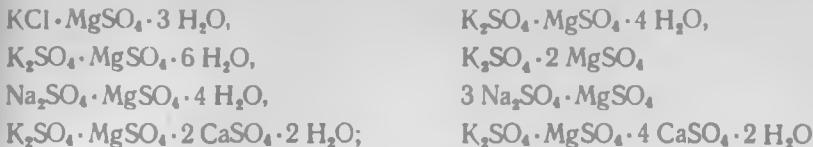


Магний хлорид $MgCl_2$ октаэдрин тузилишига эга бўлган, ион боғланиши оқ тусли кристалл модда. Магний оксидни күмир иштиро-кида хлорлашиб усули билан олинади:



Магний хлорид кристалл гидрати $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ дengiz сувларини қури-тиш усули билан олинади.

Магний сульфат $MgSO_4$ оқ тусли күкүн. Сув таъсирида моно-гидрат $MgSO_4 \cdot H_2O$ ва гептагидрат $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ ҳосил қиласы. Магний сульфат ишқориий металларнинг тузлари билан қуйидаги қўшалоқ туз-лар ҳосил қиласы.



Магний нитрат $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ сувда яхши эрийдиган гигроскопик модда. Термик бекарор бұлғани учун қиздирганда MgO ҳосил қилиб парчаланади;



Магний карбид MgC_2 кальций карбидга магний хлорид таъсир эттириш натижасыда ҳосил бўлади:



Магний карбид сув таъсирида шидлатли парчаланиб ацетилен ҳосил қиласди.



Магний нитрид Mg_3N_2 магниини азот атмосферасида қиздириш натижасыда ҳосил қилинади, сув таъсирида аммиак ҳосил қилиб парчаланади:



Магниини юқорида келтирилган бирикмалардан тащқари сувда ёмон эрийдиган тузлари $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$, MgCO_3 , MgF_2 , ҳам бор.

Ишлатилиши. Магний ва унинг бирикмалари интерметалл бирикмалар ҳосил қилишда, ракета техникасида, керамик, шиша ва цемент олишда, тұқымчаликда, аччиқтош олишда ишлатилади.

Кальций групрачаси элементлардың кальций Ca , стронций Sr , барий Ba ва радий Ra киради. Бу элементларнинг тащқи электрон қаватларыда s^2 электронлар мавжуд. Группа буйича элементларнинг атом ва ион радиуслари ортиб боради. Шунинг учун бу элементларнинг активлигиге ҳам ортиб боради.

Табиатда учраши. Ер қобигида кальцийнинг олтита, стронцийнинг түртта, барийнинг еттита барқарор изотопи бор. Булардан энг күп тарқалғанлари ^{40}Ca , ^{88}Sr ва ^{138}Ba лардир. Радий радиоактив элемент бұлғани учун унинг барқарор изотоплари йўқ. Лекин сунъий равища ҳосил қилинган саккизта радиоактив изотоплари маълум.

Кальций ер қобигида энг күп тарқалған элементлардан ҳисоблашади. Табиатда асосан силикатлар CaSiO_3 ва алюмосиликатлар $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ҳолида учрайди. Булардан тащқарын кальций карбонат CaCO_3 , ангидрит, CaSO_4 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, флюорит CaF_2 , апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ лар ҳолида учрайди. Барий ва стронцийлар асосан стронцит SrCO_3 , витерит BaCO_3 , целистин SrSO_4 барит BaSO_4 минераллари ҳолида учрайди. Радий эса уран рудаси таркибида қисман учрайди.

Олинши. Кальций, стронций, барий металларини, биринчи марта Хэви томонидан электролиз қилиб олинган. Электролиз қилиншда уларнинг тузларини юқори температурада суюқлантирилади. Катодда металлар ажралиб чиқади. Бу элементлар тузларини суюқлантиришда уларни суюқланиш температураларини камайтириш учун баъзи тузлардан фойдаланилади.

Бундан ташқари кальций, стронций, барий металларини вакуумда алюмотермия усули билан ҳам олиш мумкин:



Ҳозирги пайтда бу элемент карбидларини юқори температурада парчалаб олиш усули ҳам маълум. Бунда элементлар буғ ҳолида учеб чиқади, углерод эса қаттиқ графит ҳолида қолади. Металл ҳолидаги радиини 1910 йилда Мария Кюри ва Андрэ Дебъерну томонидан RaCl_2 тузи эритмасини электролиз қилиш усули билан олинган. Бунда симобдан ясалган катод ва платина билан иридий аралашмасидан тайёrlанган қотишмадан ясалган аноддан фойдаланилган. Катоддаги симобни 700°C да водород оқими билан ҳайдаб, радий тоза ҳолда ажратиб олинган.

Физик хоссалари. Иккинчи группанинг асосий группаси элементларн бериллийни истисно қилганда металлик хоссаларга эга. Эркин ҳолда кумуш ранг — оқ юмшоқ моддалар булиб, ишқорнӣ металларга қараганда қаттиқроқ, эриш ва қайнаш температураси анча юқоридир. Радийдан бошқа элементлар зичлиги буйича енгил металларга киради. Бериллий ўз хоссалари билан алюминийга, магний эса хоссалари билан тоқ группаси элементларн, айниқса рухга яқин туради.

Кальций 850°C да эрийди, ҳавода оксид пардаси билан қопланади, қизитилганда қизғиши аланга бериб ёнади. Барий 710°C да эрийди, 1638°C да қайнайди, зичлиги $3,76 \text{ g/cm}^3$. Стронцийнинг эриш температураси 770°C , қайнаш температураси 1380°C , зичлиги $2,63 \text{ g/cm}^3$.

Химиявий хоссалари. Бу металлар актив металлараслар билан одатдаги шароитда бирикади. Азот, водород, углерод, кремний каби металлараслар билан бир оз қиздирилганда реакцияяга киришади. Бу реакциялар иссиқлик ажралиб чиқиш билан боради. Бу металлар қиздирилганда кўпгина металлар билан бирекиб интерметалл бирималар ҳосил қиласади. Металларнинг реакцияяга киришиш хусусияти $\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Ba}-\text{Ra}$ қаторида ортиб боради. Бу элементлар совуқ сув билан ҳам реакцияяга киришади. Реакцияяга киришиш хусусияти Ca дан Ra га ўтган сарн ортиб боради:



Бу элементлар кислоталар билан шиддатли реакцияга киришади ишқорлар эса таъсир этмайди.

Бирикмалари. Кальций группачаси элементлари химиявий боғланиш ҳосил булишида f -орбиталлар катта роль йўнайди. Шунинг учун бу элементларнинг координацион сонлари 6,8 га тенг бўлади.

Бу элементларни EH_2 таркибли гидридлари маълум. Бу гидридлар ташқи куриниши ва хоссалари билан ишқорий металларнинг гидридларига ўхшаш. Лекин уларни парчаланиш температуralари бирмунча юқори. Бу гидридлар сув таъсирида осон парчаланади.



Оксидлари ва гидроксидлари. Бу элементлар ЭO таркибли оксидлар ҳосил қиласди. Элементларнинг оксидлари уларнинг карбонатларини термик парчалаш усули билан ҳосил қилинади.



Элементларнинг оксидлари юқори температурада суюқланадиган моддалардир. Суюқланиш температуralари CaO дан BaO га томон камайиб боради. Бу оксидлар қиздирилганда сувда эриб, Э(OH)_2 таркибли асос хоссасига эга бўлган гидроксидлар ҳосил қиласди. Бу гидроксидларнинг сувда эриши Ca(OH)_2 , дан Ba(OH)_2 га қараб ортиб боради.

Кальций группачаси элементлари ҳам ишқорий металлар каби кислород билан оқ рангли ЭO_2 таркибли пероксидлар, сарик рангли ЭO_4 таркибли қўш пероксидлар ҳосил қиласди. Бу бирикмалар элемент гидроксидларига водород пероксид таъсири эттириш билан ҳосил қилинади:



Уларнинг пероксидлари сув таъсирида осон гидролизланади ва кислоталар билан реакцияга киришади.



Бу элементларнинг галогенидларидан кальций фторид CaF_2 ни, кристалл ҳолатдаги кальций карбонатни фторид кислота билан нейтраллаб ҳосил қилинади:



CaF_2 сувда қийин эрийдиган осон коллоид эритма ҳосил қиласдиган кукун модда. Суюқтирилган кислоталарда эримайди, лекин концентранган кислоталарда эрийди:



SrF_2 ва BaF_2 ҳам олинини ва хоссалари билан CaF_2 га ўхшашибди. Уларнинг хлоридлари ЭCl_2 таркибга эга. Бу бирикмалар элементларнинг карбонат бирикмаларига хлорид кислота таъсири эттириб ҳосил қилинади.



Элементларнинг хлоридлари кучли кристаллгидратлар бўлгани сабаби уларнинг эритмалари буғлатилганда $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади.

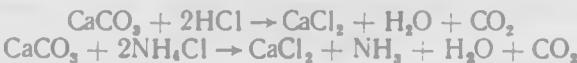
Бу элементлар $\text{E}(\text{NO}_3)_2$, таркибли нитратлар ҳосил қиласди. Уларнинг карбонатларига нитрат кислота таъсир эттириб ёки оддий алтаминиш реакцияси натижасида нитратлари ҳосил қилинади.



ёки



Кальций карбонат CaCO_3 оқ тусли сувда жуда кам эрийдиган, термик парчаланадиган модда. Табнатда оҳактош ва мармар ҳолида жуда кўп учрайди. Кислоталарда ва аммоний тузларида осон парчаланади:



Ортиқча олинган карбонат кислотада сувда яхши эрийдиган бикарбонат биринкмага айланади.



Стронций карбонат SrCO_3 табнатда ромбик тузилишга эга бўлган стронцианит минерали ҳолида учрайди. Бу минерал техникада асосан SrSO_4 ни маҳсус печларда суюқлантириб, сода таъсир эттириш йўли билан олинади: $\text{SrSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{SrCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Тоза ҳолатдаги SrCO_3 стронций тузлари эритмаларидан аммоний карбонат таъсирида чўқтириб олинади.



Барий карбонат BaCO_3 табнатда асосан витерит минерали ҳолида учрайди. Техникада BaCO_3 икки хил усулда олинади:

1. BaSO_4 га юқори температурада чуғлатилган кўмир таъсир эттириб, ҳосил бўлган BaS ва CO_2 ни сув таъсирида конденсалтаб ҳосил қилинади:



2. Кукун ҳолатдаги BaSO_4 га юқори температура ва босимда калий карбонат таъсир эттириб BaCO_3 олинади:



BaCO_3 жуда термик барқарор бўлиб юқори температурада парчаланади:



Барий карбонат карбонат кислота таъсирида сувда осон эрниди:



Кальций сульфат CaSO_4 табнатда сувсиз ангидрит ҳолида ва сувли гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ҳолида учрайди. Стронций сульфат SrSO_4

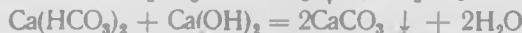
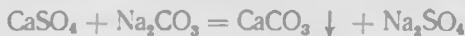
Эса табиатда целистин минерали ва барий сульфат BaSO_4 оғир шпат ҳолида учрайди. Бу бирималар сувда кам эрийдиган моддалардир.

Табиий сувларда кальций ва магний тузларининг бўлиши сув қаттиқлигини вужудга келтиради. Бу эса табиий сувни техникада ишлатишга кўпгина тўсқинлик қиласди. Табиий сувда асосан доимий ва мувакқат қаттиқликлар кузатилади. Табиий сув таркибида кальций ва магний гидрокарбонат ионлари бўлса мувакқат қаттиқлик, сульфат ва хлорид ионлари бўлса доимий қаттиқликда вужудга келади.

Табиий сувларнинг қаттиқлигини икки хил: физик ва химиявий усуслар билан йўқотиши мумкин. Таркибида гидрокарбонатлар бўлган қаттиқликни сувни қайнатиш йули билан йўқотилади. Бунда гидрокарбонатлар эримайдиган карбонатларга айланнаб, чўкмага тушади:



Сувнинг қаттиқлигини химиявий усул билан йўқотища таркибида CO^{2-} ва OH^- ионлари бўлган эритмалар билан ишланниб, кальций ва магнийда қийин эрийдиган тузлари ҳолида ҳўчлирилади. Кўпгина ҳолларда сундирилган оҳак ёки сода ишлатилади:



Ҳозирги даврда техникада сувнинг қаттиқлигини йўқотища ион алмаштириш усули ишланаётган. Бу усул сув таркибидаги ионларни сунъий олинган кўп молекулали ионитлар билан алмаштиришга асосланган. Ўрин алмаштирилаётган ионлар табиатига қараб ионитлар катионит ва анионитларга бўлинади. Алюмосиликатлар, масалан, $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ катионитларга мисол бўла олади. Қатни сув билан алюмосиликатлар орасидаги ионлар алмашининини қўйидаги схема орқали кўрсатиш мумкин:



Бу ерда R— мураккаб алюмосиликат аниони, яъни $([\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot n\text{H}_2\text{O})^{2-}$ дир.

Ишлатилиши. Бу элементлар ва уларнинг бирималари керамика, шиша, цемент саноатида, қурилиш материаллари олишда, бўёқчиликда, органик моддаларни синтез қилишда, катализатор тайёрлашда, металлургия ва интерметалл бирималар олишда ишлатилади. Кальций кўпгина қийин эрнидиган металларнинг қайтаришда муҳим аҳамиятга эга. Бу йўл билан торий, ванадий, цирконий, бериллий, ниобий, уран ва тантал каби металлар қайтарилади. Кальцийдан мис, никель, бронза ва махсус пўлат тайёрлашда ҳам фойдаланилади. Стронций металларни тозалашда хизмат қиласди. Мисга қўшилганда унинг қаттиқлиги ортади. Радий ва унинг бирималари нур қайтарувчи бўёқлар тайёрлашда, медицинада, қишлоқ хўжалигига ва радон олишда ишлатилади.

10.3. УЧИНЧИ ГРУППА АСОСИЙ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСЫ

Даврий системанинг учинчи асосий группасынга күп тарқалган бор В, алюминий Al, бирмунча кам тарқалган галлий Ga, индий Jn ва таллий Tl элементлари киради. Бу элементларниң ташқи электрон қаватларыда $s^2 \cdot p^1$ электронлари мавжуд. Шунинг учун бу элементлар ўзларининг ташқи электрон қаватларидаги учта электронни йўқотиб, +3 оксидланиш даражасини намоён қиласди. Фақат таллий +3, +1 оксидланиш даражасини намоён қила олади. Бунинг сабаби элементларниң атом радиуслари $B - Al - Ga - Jn - Ta$ қатори бўйлаб ортиб боришидир. Атом радиус ортган сари s-электронлар билан p-электронлар орасида энергетик айрима кучая боради. Шунинг учун таллийниң p-электрони биринчи навбатда валент электронга айланаб кетади.

Учинчи группа асосий группача элементларниң оксид ва гидроксидларнда асос хоссалар $Al(OH)_3$, $-Ga(OH)_3$, $-Jn(OH)_3$, $-Tl(OH)_3$ қаторида кучайиб, кислотали хоссалари кучизланиб боради. Чунки Al^{+3} дан Tl^{+3} га утган сайн ион радиуслари катталашиб боради.

Таллийниң $TlOH$ таркибли гидроксида кучли асос хоссасини намоён қиласди. Чунки Tl^+ иони катта радиус ва кичик зарядга эга.

Бор. Борниң ташқи электрон қаватида $s^2 \cdot p^1$ электронлар мавжуд. Унинг иккита табиий барқарор ${}^{10}B$, ${}^{11}B$ изотопи маълум.

Табиатда учраши. Бор табиатда эркин ҳолатда учрамайди, ҳар доим унинг кислород билан ҳосил қилган бирикмалари учрайди. Бор вулканларниң портлаши натижасида вужудга келган иссиқ сувлар таркибida H_3BO_3 ҳолида күп учрайди. Табиатда эса шу кислота ҳосил қилган минераллар ҳолида кенг тарқалган. Бундай бирикмаларга бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, барацит $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$, пардермит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$, колеманит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, кернит $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ ва бошқалар мисол бўла олади.

Олинishi. Тоза бўлмаган борни биринчи бўлиб 1908 йили Гей-Люссак ва Тенарлар бор ангидридини юқори температурада калий билан қайтариб олишга муваффақ бўлганлар. Ҳозирги пайтда бор асосан металлотермия усули билан олинади:



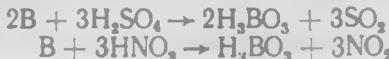
Бу реакцияларда ажралиб чиқсан аморф борни термик ишлов бериш натижасида кристалл борга айлантирилади. Металлотермик усул билан олинган бор унча тоза бўлмайди. Тоза ҳолатдаги бор унинг бирикмаларини суюқлантириб электролиз қилиш усули билан олинади. Жуда тоза ҳолдаги борни, буғ ҳолатдаги борбромидни чўғлатилган танталдан ясалган сим иштироқида водород билан қайтариб ҳосил қилиш мумкин:



Шунингдек борни унинг водородли бирикмаларини термик парчалаб ҳосил қилиш ҳам мумкин:



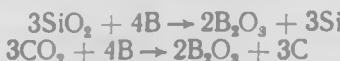
Хоссалар и. Тоза ҳолдаги бор икки хил — аморф ва кристалл модификацияга эга. Аморф бор құнғир тусли, құдсиз, мазасыз күкүн. Кристал бор қорамтири күлранг тусли қаттық модда. Тоза ҳолда бор инерт модда. Оддий шароитта фақатгина фтор билан бирика олади. Қиздирилганданда бор хлор, бром ва олтингүгүрт билан реакцияға киришади. Борға суюлтирилған кислоталар таъсир этмайды. Қиздирилганданда концентранган H_2SO_4 , HNO_3 кислоталарда ва зәр сувида эрийди



Бор ишқорлар билан яхши реакцияға киришади:

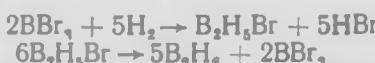


Юқори температурада бор күчли қайтарувчи хоссаның әғзасы

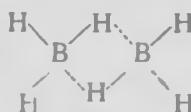


Юқори температурада бор күпгина металлар билан бирикіб Me_4B , Me_2B , MeB , Me_3B_4 , MeB_2 , MeB_6 таркибли иссиқликка ва кислоталарға қидамлы интерметалл бирикмалар ҳосил қиласы. Айниқса борнинг d - оиласы элементлари билан ҳосил қылған бирикмалари ва қотишмалари юқори температурада суюқланады қаттық моддалардир.

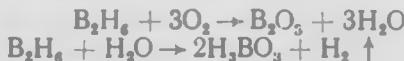
Бирикмалар и. Бор B_nH_{n+4} ва B_nH_{n+6} таркибли водородлы бирикмаларға эга. Борнинг водородлы бирикмаларини боранлар деб аталауди. Булар ичиде ҳалқ хұжалингидә кенг ишлатылады. Диборан B_2H_6 дир. Диборан электр заряди таъсирида боргалогенидларға водород таъсир эттириш йүли билан ҳосил қилинади. Бу реакция қуйидаги босқычларда боради:



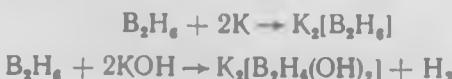
Борнинг водородлы бирикмалари ковалент ва водород болганиш ҳосил қылыш полимерланади:



Диборан қиздирилганданда кислород таъсирида ёнади, сув билан шидаттылық реакцияға киришади:



Диборан ишқориін және ишкориін-ер металлар ҳамда уларнинг гидроксидлары билан реакцияға киришади:



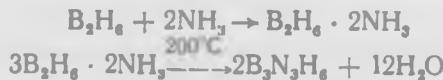
Диборан кислоталар таъсирида босқичлн алмашиниш реакцияларига киришади:



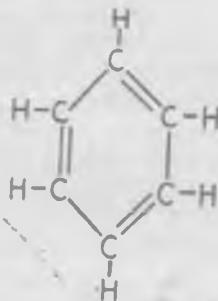
Диборан ортиқча миқдорда олинган галогенлар билан реакцияга киришади:



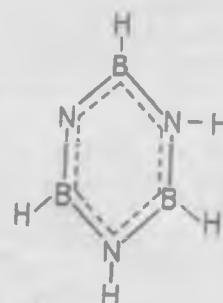
Диборан B_2H_6 амниак билан бирикиб $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ таркибли бирикма ҳосил қиласынан. Бу бирикма термик ишлов беріш натижасыда боразолға айланади:



Боразол структурасининг тузилиш формуласы худди бензолникігің үхашш бұлғаннан учун, у «анорганик бензол» деб ҳам жоритилади:

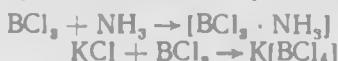


Бензол



Боразол

Бор қиздирілгандан галогенлар билан бирикиб BCl_3 , BBr_3 , таркибли газ симон, суюқ ва қаттық агрегат ҳолатларға эта бұлған галогенидлар ҳосил қиласынан. Бор галогенидлари амниак ва ишқорий металлар галогенидлари билан бирикиб, комплекс бирикмалар ҳосил қиласынан:



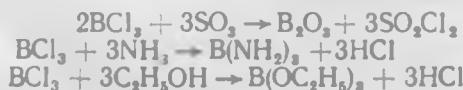
Бор галогенидлари сув таъсирида яхши гидролизланади:



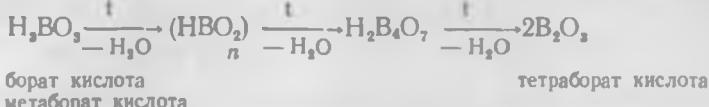
әки



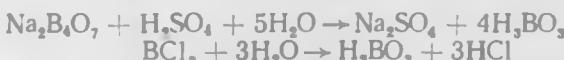
Бор галогенидлари бирикиш ва алмашиниш реакцияларында иштирок эта олади:



Бороксиди B_2O_3 — рангсиз шишасимон, кислота хоссасига эга булган оксид, уни борат кислотани сувсизлантириш натижасида ҳосил булади:



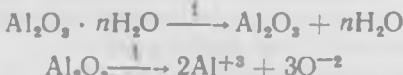
B_2O_3 — қиздирилганда металлар таъсирида қайтарилади. Борат кислота H_3BO_3 — оқ тусли, ялтироқ кристалл модда. Бор тузларига кислота таъсир эттириб ёки бор галогенидларини гидролиз қилиб ҳосил қилинади:



Алюминий. Алюминийнинг ташқи электрон қаватида $s^2 \cdot p^1$ электронлар мавжуд. Алюминий атомининг ташқи қаватидан олдинги қаватида буш d — орбиталлар бўлгани учун кўпгина хоссалари билан бордан фарқ қиласди. Бундан ташқари алюминий атоми sp^3d^2 ва sp^3 гибридланган ҳолатда бўла олади. Щунинг учун алюминий катион, анион, комплекс биримлар ҳосил қиласди. Алюминийнинг оксидланиш даражаси + 3 га координацион сонлари эса 4 ва 6 га тенг.

Табиятда учраши. Алюминий табиятда асосан алюмосиликат, лар ортоклаз $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, апорит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ минераллари ҳолида учрайди. Булердан ташқари алюминий боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, криолит Na_3AlF_6 лар ҳолида кенг тарқалган.

Олинши. Алюминийни биринчи бўлиб Эрстедт ва Вёлерлар алюминий хлоридни калий метали билан қайтариб олганлар. Кейинчалик Девиль алюминий қўшалоқ тузларини $AlCl_3 \cdot NaCl$ натрий метали билан қайтариб, тоза алюминий олишга эришган. Алюминий олишнинг, саноатда электролиз усули кашф этилгандан сунг уни П. Т. Федотов назарияси асосида олиш расм бўлди. Бу усул термик ишлов берилган бокситни суюклантириб, графитдан ясалган электродлар ёрдамида электролиз қилишга асосланган. Бунда бокситнинг суюкланиш температурасини пасайтириш мақсадида фторидлар CaF_2 , MgF_2 , AlF_3 қўшилади. Бунда электролиз процесси қўйидагича боради:



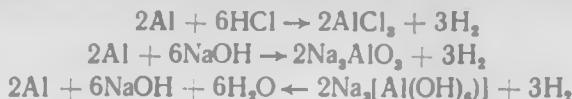
Катодда алюминий қайтарилади, анодда эса кислород оксидланади:



Хоссалари. Алюминий — кумушранг оқ ялтироқ енгил, пластик электрни ва иссиқликни яхши ўтказадиган, кучсиз пармагнит хоссасига эга бўлган амфотер металл. Кукун ҳолидаги алюминий ҳавода қиздирилганда оксидланади ва Al_2O_3 ҳосил булади:



Ү амфотер хоссага эга бүлгани учун кислоталар ишқорлар билан реакцияга киришади.



Алюминий юқори температурада *d*-онласи элементлари билан иссиқтікка чидамли қотишмалар, қыздырылғанда галогенлар билан бирнекиб $\text{Al}\Gamma$, таркибли галогенидлар ҳосил қиласы. ($\Gamma = \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{I}_2$ ва ҳоказо). Алюминийнинг бу галогенидлари яхши гидролизга учрайди ва ишқорий металларнинг гидридлари билан бирнекиб комплекс бирималар ҳосил қиласы.

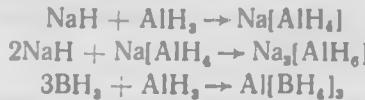


Алюминий тұғридан-тұғри водород билан бирекмайды. Уннинг водородлы бирималары билвосита усул билан ҳосил қилинади:

LiH күпшөк миқдорда олинса, у AlCl_3 билан реакцияга киришип литий алюмогидрид ҳосил қиласы.



AlH_3 — алюминий гидрид термик бекарор биримкем, ишқорий металл гидридлари билан комплекс бирималар ҳосил қиласы.

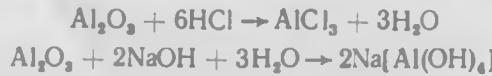


Алюминий қыздырылғанда азот билан бирнекиб AlN алюминий нитрид, олтингүргүт билан бирнекиб Al_2S , алюминий сульфид, углерод билан бирнекиб Al_4C , алюминий карбид ҳосил қиласы. Алюминийнинг деярли барча тузлары кристаллогидратлардир. Шуннинг учун таркибиға бир нечта сув молекулаларини биректириб олади.

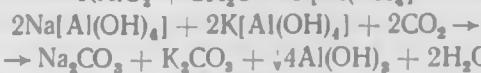


Алюминийнинг бу бирималары күпгина тузлар билан құшалоқ туз аччиқ төш ҳосил қиласы. Алюминийнинг саноатда әңг күп ишлатыладын бирималари Al_2O_3 ва $\text{Al}(\text{OH})_3$ дір.

Алюминий оксид Al_2O_3 оқ тусли күкүн, тұққыз хил модификацияга эга. Булар ицида әңг барқарор модификацияси кристалл панжасындаға зертталған ромбаздрик α - Al_2O_3 , ва кубсімөн γ - Al_2O_3 дір. Кристалл қолатдаги Al_2O_3 химиявий барқарор сув ва кислоталар таъсирига жуда чидамли, ишқорда узоқ қыздырылғанда қисман эрийди. Күкүн қолатдаги Al_2O_3 амфотер хоссага эга бүлгани учун кислота ва ишқорларда эрийди.



Саноатда дала шпатларни махсус печларда қыздырып, оқактоштар иштирокида пиширилади. Ҳосил бұлған хомашёни сувда әртіб карбонат ангидрид таъсирида Al(OH) , чүктирилади. Чүкмега термик ишлов бериш йўли билан уни Al_2O_3 , га айлантирилади.



Алюминий гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ — оқ рангли, амфотер хоссага эга бұлған құмба. Қислота ва ишқорларда яхши әрійді.



еки



Үмуман олганда бу реакцияларни қойнады схема асосида тушунтириш мүмкін:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ лабораторияда билвосита усул билан олинади.



Ишлатилиши. Алюминий ва унинг бирикмалари электротехникада, түрли хил қотищмалар олишда, кондитер ва тұқымачилик саноатида иссиқликка ва үтга чидамлы моддалар тайёрлашда, керамика, цемент ва шиша олишда, органик моддаларни синтез қылышда ишлатылади.

10. 4. ГАЛЛИЙ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Галлий группасынан элементларига галлий Ga , индий In , таллий Tl киради. Бу элементларнинг таşқы электрон қаватларыда $s^2 \cdot p^1$ электронлари мавжуд. Бу элементларнинг оксидланиш даражасы +3 га тең, фақат таллий +1 оксидланиш даражасини ҳам намоён қилади. Галлий ва индий sp^2d^2 гибридланган орбиталлар ҳосил қылганида координацион сони 6 га, таллий эса sp^3d^2f гибридланган орбитал ҳосил қылгани учун координацион сони 8 га тең бұлади.

Табиатда учраши. Табиатда галлийнинг ^{69}Ga , ^{71}Ga , индийни ^{113}In , ^{115}In ва таллийни ^{203}Tl , ^{205}Tl изотоплари бор. Бу элементлар табиатта галлнт CuGaSg , лорандит TlAsSr , врбант $\text{Tl(As, Sb)}_3\text{S}_6$, авиценит $3\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ минераллари ҳолида алюминий, рух, қурғошин рудалари таркибида жуда оз миқдорда учрайди.

Олиниши. Галлий элементини биринчи бўлиб Буабодран 1875 йили рух рудаларини спектр нурлари билан текшириш на-тижасида топган. Галлийни ажратиб олиш усули Юнгфлайшем тэмонидан ихтиро қилинган. Бунинг учун лаборатория шароитида галлийни биринчи навбатда цианаферратлар ҳолида чўктириб, қиздириш натижасида Ga_2O_3 ва Fe_2O_3 лар аралашмаси ҳосил қилинади. Бу аралашмани калий гидросульфат иштирокида суюқлантириб, ишқорий муҳитда темир бирималари чўктирилади. Эритмада галлий бирималари қолади. Эритмадан $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ни хлорид кислота ва аммиак иштирокида чўктириб, қиздирилади. Ҳосил бўлган галлий Ga_2O_3 ни водородни муҳитда қайтариб тоза ҳолда галлий метали ажратиб олинади.

Индий элементини биринчи бўлиб 1863 йили Райх ва Рихтер рух рудалари таркибидан олишга муваффақ бўлганлар. Лабораторияда индийни олишда таркибида индий элементи кўп бўлган қўрошин ва рух рудаларини хлорид кислота билан ишланади. Натижада у баъзи оғир металлар билан биргаликда қўйка таркибида қолади. Бу қўйқадаги оғир металлар водород сульфид таъсирида чўктирилади. Эритмани аммиак таъсирида ишланиб, индий кристаллгидрати ҳосил қилинади. Ҳосил бўлган кристалгидратга термик ишлов бериб In_2O_3 га айлантирилади. Ҳосил бўлган кристаллгидратга ишлов бериб In_2O_3 га айлантирилади. Ҳосил бўлган индий оксиди водород билан қайтарилади ёки суюқлантириб электролиз қилиш натижасида тоза индий ажратиб олинади.

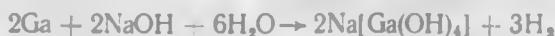
Таллий элементини биринчи бўлиб 1861 йили Крукс сульфат кислота ишлаб чиқарадиган заводлардаги қўрошин камераларда тўпланган қуйқани спектр анализ қилиш натижасида учратган. Лабораторияда таллийни олиш учун таркибида таллий мўл бўлган колчеданлар қайноқ сувда ювилиб, эритмага ўтган таллий хлоридлар ҳолида чўктирилади. Чўкмани сульфатлар ҳолида эритмага ўтказиб, электролиз қилиш натижасида тоза таллий ажратиб олинади.

Хоссалари. Галлий кумушранг оқ, ялтироқ металл. Галлий даврий системада алюминий жойлашган қаторда тургани учун ўзининг химиявий хоссалари билан алюминийга жуда ухашади.

Галлий қиздирилганда кислород билан бирикади.



Галлий алюминийга ухшаб, амфотер хоссага эга бўлганлиги учун кислота ва ишқорларда эрийди.



Галлий қиздирилганда кўпгина металлар билан паст температурада суюқланадиган қотишмалар ҳосил қиласида.

Индий — кумушранг оқ ялтироқ, юмшоқ, паст температурада суюқланадиган металл. Оддий шароитда индий кислород таъсиринда ялтироқлигини ўзгартирмайды, қиздирилганда юпқа парда ҳосил қилиб оксидланади. Индий суюқланыш температурасидан юқорида жуда тез оксидланади. Индий — In қиздирилганда хлорда шиддатли ёнади. Индий башқа галогенлар ва олтингугурт билан тұғридан-тұғри бирнибі, $InBr_3$, InI_3 , In_2S_3 таркибли бирикмалар ҳосил қиласы. Хлорид кислотада яхши, сульфат ва нитрат кислоталарда қисман эрийди. Қиздирилганда эриш процесси тезлашади. Индий қиздирилганда ишқорларда оз миқдорда эрийді ҳаво ва сув таъсирида осон коррозияланади.

Тоза ҳолда таллий оқ, ялтироқ, юмшоқ, $302,5^{\circ}\text{C}$ да суюқланадиган металл. Ҳавода жуда тез оксидланади, чунки бир валентли таллий бирикмалары ишқорий металларнинг бирикмаларига үшшаб, асос хоссага эга. Таллий хлорид ва сульфат кислоталарда ёмон, суюлтирилган нитрат кислотада яхши эрийди. Суюлтирилган ишқорлар таллийга таъсир этмайды. Оддий шароитда таллий галогенлар билан тұғридан-тұғри бирикади. Қиздирилганда олтингугурт группачаси элементларн билан реакцияга киришади. Суюқлантирилганда мишъяқ ва суръма билан бирикади. Таллий бор, кремний, азот, фосфор билан реакцияга киришмайды. Таллий молекуляр водород билан бирикмайды.

Бирикмалари. Галлий хлорид $GaCl_3$ — оқ кристалл модда. Электр токи таъсирида галлийга хлор таъсир эттириб ёки металлни хлорид кислотада эритиб олиш мүмкін:



Галлий хлорид сувда яхши эриши натижасида катта иссиқлик энергиясын ажарлыб чиқади.



Галлий бромид $GaBr_3$, галлий йодид GaI_3 , галлий фторид сувда ва суюлтирилган кислоталарда қийин эрийдиган рангсиз кристалл моддалардир. Хоссалари билан $GaCl_3$ га үшшайды.

Галлий оксид Ga_2O_3 — сқ ранглы күкүн. Уни галлий нитрат ва галлий сульфатты термик парчалаш натижасида ҳосил қилинади. Ga_2O_3 қиздирилганда кислота ва ишқорларда эриш хоссасини йүқтөтади Ga_2O_3 , электр токида водород таъсирида галлий металынча қайтарилади. Бу процесс иккі босқичда боради:



Галлий оксид алюминий оксидга үшшаш α - Ga_2O_3 , β - Ga_2O_3 модификацияга эга. Галлий гидроксид $Ga(OH)_3$ — оч кулранг тусли амфотер хоссага эга бұлған аморф модда. Уч валентли галлий тузларига ишқорлар таъсир эттириш натижасида ҳосил қилинади. Галлий сульфид Ga_2S_3 , оч сарғыш тусли күкүн. Галлийга юқори температурада олтингугурт

таъсир эттириш натижасида ҳосил қилинади. Сув таъсирида H_2S ажратиб парчаланади. Қиздирилганда Ga_2S , ҳосил қилиб қайтарилади. Галлий сульфат $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, сувли эритмаларни қуритиш натижасида таркибида 18 молекула сувни сақлаган ҳолда оқ рангли юмшоқ пластинкасимон кристалланади. $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ сувда яхши эрийди, қиздирилганда SO_2 ҳосил қилиб парчаланади. Булардан ташқари $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Ga}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ таркисли кристаллогидрат бирикмалари мавжуд.

Индий хлорид InCl_3 — оч кулранг тусли ялтироқ кристалл, қиздирилган индий металига ёкни индий сксидига чүглатилган күмир иштирокида хлор таъсир эттириб олинади. Индий хлорид сувда яхши гидролизланади. Индий хлорид эритмаси буғлатилганда $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади. Ишқесий металлгринг хлоридлари билан $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ таркисли күшалсқ тузлар ҳосил қиласди. Индий йисид ва индий бромид бирикмалари хоссалари жиҳатидан индий хлорид бирикмасига үшшайди.

Индий оксид In_2O_3 — оч сариқ рангли амфотер хоссага эга булган кукун. Индийни қиздириб кислоред иштирокида ёндириш ёки гидроксид, сульфат ва нитрат бирикмаларини термик парчалашиб натижасида In_2O_3 ҳосил қилинади. In_2O_3 қиздирилганда кислоталарда эрийди, ишқорларда кам эрийди. Узоқ вақт қиздириш натижасида кукун In_2O_3 кристалл тузилишга айланади. Индий гидроксид $\text{In}(\text{OH})_3$ билвосита усуlda, унинг тузларига ишқорлар таъсир эттириб олинади. Таллий уз бирикмаларида + I ва + 3 оксидланиш даражасини намоён қиласди. Лекин таллийнинг бир валентли бирикмалари барқарор моддалардир. Уч валентли таллийнинг бирикмалари бир валентли таллий бирикмасига тезда қайтарилади, шунинг учун улар кучли оксидловчи ҳисбланади. Бир валентли таллий бирикмалари хоссалари билан ишқорий металларнинг бирикмаларига, уч валентли бирикмалари эса, алюминий бирикмаларига үшшайди. Масалан, таллий (I)- гидроксид сувда яхши эриб кучли асос хоссасини намоён қиласди. Таллийнинг карбонат бирикмаси эрувчалиги ва хоссалари билан K_2CO_3 , ва Na_2CO_3 га үшшайди. Бир валентли таллийнинг күпгина тузлари рангсиз, қиздирилганда учувчан, эритмалашибидан сувсиз кристалланадиган моддалардир. Таллийнинг кучсиз кислоталар билан ҳосил қилган тузлари гидролизга яхши учраб, ишқорий муҳит намоён қиласди. Лекин бир валентли таллий бирикмалари комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хоссасига эга эмаслиги билан акралиб туради.

Таллийнинг уч валентли бирикмалари комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хоссасига эга. Уч валентли таллийнинг сульфат ва нитрат бирикмалари, ҳатто нам ҳавода ҳам секин-аста гидроксидга айланаб қолади. Уч валентли таллий тузлари гидролиз натижасида кислотали муҳит намоён қиласди.

Ишлатилиши. Галлий, индий, таллий ва уларнинг бирикмалари юқори температураларни үлчашда ишлатиладиган термометрлар, ярим үтказгичлар, паст температурада суюқланадиган қотишмалар олишда, вакуум асбоблари, электрон най ва фотоэлемент тайёрлашда, медицинада, органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

11- Б О Б. УГЛЕРОД

Углероднинг иккита барқарор изотопи ^{12}C (98,892%) ва ^{13}C (1,108) бор. Радиоактив изотопларидан ^{14}C муҳим аҳамиятга эга (унинг ярим емирилиш даври 5600 йил) бўлиб, изотоп индикатори сифатида қулланилади. Углерод Қуёшда ҳам учрайди. Углерод ва унинг бирималари табиатда кенг тарқалган. Бунинг боиси шундаки, углерод бошқа химиявий элементлардан фарқ қиласидиган ўзига хос хусусиятларга эга.

1. Углерод күпгина элементлар билан бирика олади. Унинг бу хусусияти даврий системадаги ўрни, электронейтраллиги ва ковалент боғ ҳосил қилиш билан боғлиқ.

2. Углерод атомлари бир-бири билан бирекиб, турли хилдаги углерод занжирлари ҳосил қила олади. Тўғри занжирли оддий углеводородлар, тармоқланган юқори молекулали бирималар, бир ҳалқали ви куп ҳалқали ароматик бирималар шулэр жумласидандир.

3. Органик бирималарнинг катта қисми фақат химиявий тузилиши билан фарқ қиласидиган изомерларга эга. Бу изомерия ҳодисаси билан боғлиқдир. Шунинг учун ҳам углерод ўзининг бирималари кўплиги, техника, инсонлар, жониворлар оламида бениҳоя аҳамиятли бўлгани учун барча бошқа элементлардан устун туради. Углерод бирималарисиз табнатни, ҳаётимиизни ва борлиқни тасаввур қилиб бўлмайди. У ҳаётнинг асоси бўлган оқсиллар, мева, сабзавот, ўсимликлар, кўмир, нефть, газлар оламни ўраб турган минглаб хил бойликлар таркибига киради.

Хозирги вақтда бир неча миллион органик биримма мъълум, буларнинг катта қисми саноат миқёсида ишлаб чиқарилмоқда. Буларга ҳар йили миллион-миллион тонна ишлаб чиқарилётган полимерлар, спиртлар, озиқ маҳсулотлари, кислоталар, ёғлар, мойлар, ёқилғилар мисол бўлади. Бу маҳсулотларнинг асосий қисми ҳалқ ҳўжалиги, медицина, техника ва саноат учун зарур бўлган бирималардир. Агар ҳали синтез қилиб олинмаган, лекин олимлар фикрида яшайтган изомер бирималарни ҳисобга олсақ, бу ҳали математика фанига ҳам мъълум бўлмаган улкан сонларни ҳосил қилган буларди. Буни қуйидаги мисолда исботлаш мумкин: таркибида йигирмата углероди бўлган эйкозанининг изомерлар сони 366 319 га, 25 та углероди бўлган углеводороднинг изомерлар сони 36 797 588 га ва 30 та углероди бўлган биримада изомерлар сони 4111846763 га тенгдир. Изомерлар сони шундай тез ўсиб борадиган шароитда таркибида 100 та углероди бўлган гектан номли углеводороднинг изомерлар сони қандай улкан бўлиб кетишини кўз олдингизга келтира оласизми?

Углерод даврий жадвалда тўртнинчи группага мансуб элемент бўлиб, уни эркин ҳолатда дастлаб А. Лавуазье текширган. Углерод «сагвопшит» деб аталувчи лотинча номидан олинган бўлиб, «сагво» сўзи кўмир демакдир.

Углерод аллотропияси. Углерод табиатда бир неча хил курнишда учрайди. Буни илмий адабиётда углерод аллотропияси деб юритилади. Углерод графит, олмос, карбин ва лонсдей-

и ти сифатида учрайди. Графит табиий минерал булиб, күп нарсалар таъсирига берилмайдиган ва жуда юқори иссиқликка чидайдиган маҳсулотдир. Сунъий графит ҳам яратилган. Графит — минерал булиб, грекча, гра ф о — ёзаман сўзидан келиб чиқкан. Графит химиявий жиҳатдан жуда пишиқ булиб, унга қайноқ ишқор ва кислоталар таъсир этмайди (тутовчи нитрат кислота бундан мустасно). У 3700°C да суюқликка айланмаган ҳолда бугга ўтади. Уни суюқликка айлантириш учун температурани 3800—3900°C гача етказган ҳолда босимни ошириш зарур бўлади.

Ер юзида ишлаб чиқарилаётган графитнинг 4 проценти қалам тайёрлаш учун ишлатилса, қолган қисми атом реакторларида, ёниш камераларида, сополлар тайёрлашда, саноат ва техникада ишлатиладиган конуслар ишлаб чиқаришда қўлланилмоқда. Графит тигелларда рангли металлар эритилади. Графитдан сунъий олмос тайёрланяпти. У электродлар, қаттиқ подшипниклар материали сифатида ишлатилади. Графитдан конструкцион ва ёрдамчи материал сифатида фойдаланаётган техниканинг соҳалари кўп.

Олмос билан графит атом кристалл панжарага эга, аммо улар атомларининг кристалл панжарада қандай жойлашганлиги билан бир-биридан фарқ қилидади. Олмос кристалидаги ҳар бир углерод атоми ўзининг атрофида бир хил масофада жойлашган бошқа тұртта атом билан ковалент бое орқали боғланған. (11.1-расмга қаранг). Графитнинг кристалл панжараси бошқача тузилған.

Графит кристаллари олти звеноли ҳалкаларининг бир-бирига туташувидан ҳосил бўлган атом қатламларидан ташкил топган. Бу қатламлар бир-биридан 0,335 нм га teng масофада жойлашган булиб, ҳаракатчан электронлар воситасида боғланади. Бундай бое туфайли графитда металлик хоссалар мавжуд. Графитнинг тиниқмаслиги, ялтироқлиги, юқори электр ўтказувчанлиги шунга боғлиқ. Алоқида ажратиб олинган қатламда атомлар кучли боғланған, лекин қатламлар орасидаги болгар кучсиз булиб, кристалл юпқа қатламларга осон ажралади. Моддаларнинг химиявий таркиби бир хил булиб, кристалл панжара тузилиши ҳар хил



11.1-расм. Олмос (а) ва графитнинг (б) атом структуралари.

бұлғанда полиморфизм ҳодисаси вужудга келади. Бундай моддалар полиморф модификациялар дейилади. Шундай қилиб, олмос билан графит (шу жумладан, карбин ҳам) углероднинг полиморф модификациялари ҳисобланади. Олмоснинг зичлиги $3,52 \text{ г}/\text{см}^3$ га тенг бўлиб (таркибида аралашма сифатида графит ва бошқалар бўладиган карборундники $3,0 \text{ г}/\text{см}^3$ атрофида), графитники $2,23 \text{ г}/\text{см}^3$ га тенг. Графит атом структурасининг «спулалиги» зичлигини деярли бир ярим марта камайтиришга олиб келади, у Лонсдейлит метеоритларда топилган ва сунъний йўл билан олинган. Унинг тузилиши ва хоссалари ўрганиляпти.

Олмоснинг қаттиқлиги барча минералларнидан юкори турди.

Олмосда углерод атомлари фазони баравар тулдиради, шу сабабли минералнинг кристалл панжараси тригоналдир. Графитда атомлар ясси тўрсимион бўлиб группаланади.

Олимларни углероднинг атомлари бир чизиқда ётувчи бирламчи молекулалардан тузилган аморф шаклини ҳосил қилиш имкони қизиқтириб келди. Бу мақсад учун назарий жиҳатдан қарaganда энг қулай маҳсулот бўлиб ацетилен хизмат қилини мумкин эди. Утган асрда А. Байер ўзида тұртта ацетилен таёқчасни бириктирган чизиқли бирикмани олишга муваффақ бўлган:



Бундай модда ута беқарорлиги сабабли эркін ҳолда булмаслиги маълум бўлди. Химиклар занжирда тұртта эмас, балки юз ёки минглаб ацетилен звенолари бириктирилса, янги модданинг барқарор бўлишига ишончни йўқотмадилар. Академик В. В. Коршак бошчиллигидаги бир группа совет олимлари табиятда номаълум бўлган кристалл ҳолдаги углероднинг янги шаклини синтез қилиб олишга муваффақ бўлдилар. Қора рангли кукун карбин (уч боғли бирикмаларни «ин» қўшимчаси қўшиб айтиш қабул қилинган) деб ном олди. Карбин кристалларыда полиацитилен



занжирларидан ташқари, поликумулен (кетма-кет көлувчи қўшбоглар)



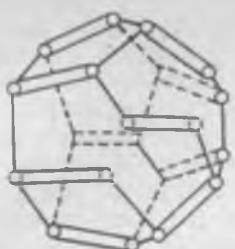
иップарни ҳам борлиги аниқланди. Занжир узунилиги 50 дан 200 нм гача етнши молекулада 2000 тача углерод борлигидан дарак беради. Химиявий жиҳатдан карбин бирмунча инерт эканлиги маълум бўлди. Хона ҳароратида у хлор ва бром билан реакцияга киришмайди. Агар аргон иштирокида уни 2800°C гача қиздирилса, у графитга айланади. Углерод учинчи модификациясининг физик хоссалари қизиқарлидир. Карбин олмоснинг бальзи хиллари каби ярим ўтказгич хоссасига эга, агар у нурлантирилса, унинг ўтказувчанлиги бир неча баравар ортиб кетади. Карбииннинг очилиши яқин келажакда таркиби углеродга сероб бўлган муҳим хоссали маҳсулотларни, шу жумладан, нур таъсирига сезир по-

лимер материаллар, ўта пишиқ толалар, иссиқликка чидамли материаллар, стабилланган резисторлар, ярим ўтказгичлар ва бошқаларни яратиш имконини беради. Кристалл углеродга хос бўлган юқори химиявий пишиқлик, иссиқликка чидамлилик, бирмунча кам зичлик, абсолют магнитсизлик ва шу каби бошқа ажойиб хоссалар янгидан-яиги углеродли материаллар изланишларни давом эттиришини тақозо этади. Бу борада олмос, графит ва карбиннинг алоҳида-алоҳида хусусиятларини ўзида мужассамлаштирган гибрид материалларни яратиш айниқса истиқболли ғоядир. Тошкўумирдан олинган углерод шиша ўзида графитга хос иссиқликка чидамлилик ва химиявий пишиқликни мужассамлаштиргани ҳолда ярим ўтказувчанлик хоссасига ва бу билан бир қаторда яна кам зичликка эга бўлди. Бу борадаги изланишлар давом этди ва этмоқда. Етмишинчи йиллар урталарида совет олимлари Д. А. Бочвар билан Е. Г. Гальперн квант механика ҳисобларини ўтказиб, углероднинг янги икки хил молекуласи бор булиши мумкинлиги ҳақидаги фикрга келдилар. Булардан бирининг куриниши гипотетик молекула сифатида 12 та бешбурчакдан иборат бўлиб, қўшбоғлар билан алоҳида ҳолда кетма-кет боғланган. У карбодекаэдр номини олди. Иккинчи молекула яна ҳам мураккаброқ тузилишга эга булиши керак. У кўп қиррали бирикма бўлиб, унинг тузилишида 12 та бешбурчак ва 20 та олтибурчак мавжуд. Бунда ҳам баъзи атомлар орасида қўшбоғ бўлади. Бу молекула карбо-S-икосаэдр деб номланди. Карбодекаэдр билан карбо-S-икосадрлар молекулалари углерод полимерлари бўлган олмос, графит ва карбиндан фарқ қилиб, аниқ сонли углерод атомларига эга. Буларнинг биринчисида C_{20} , иккинчисида C_{60} та углерод атоми бор.

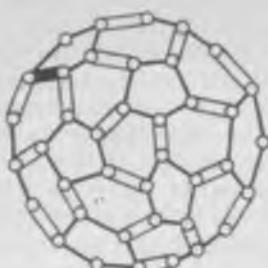
Бу иккала кўп қиррали бирикмалар ҳали синтез қилиб олинганича йўқ. Уларнинг синтези бирмунча мураккаб бўлиб, жуда катта куч, маблағ ва қўйинчиликларни енгишни талаб қиласди. Шу сабабдан ҳам бу кўп қиррали моддалар қандай хоссаларга эга булиши ҳақида ҳозирча хаёлий фикрлар юритиш мумкин, деб ёзади В. А. Милашев.

Сунъий олмосни олиш. Олмоснинг табиатда кам тарқалганилиги, ноёб хоссалари, саноатнинг ўсиши ва техниканинг ривожланиши унга бўлган талабни янада ошира боради. Олмоснинг оддий углероддан иборат эканлиги маълум бўлса-да, сунъий йўл билан олиш учун кўп ва сермашаққат илмий изланишлар олиб боришига тўғри келди (11.2-расм).

Сунъий олмосни кварцдан, тоғ жинсларидан карбид, ацетилен, водород сульфид, силикатлар, кимберлит ва бошқалардан олинганилиги ҳақидаги хабарлар тарқалди, буларга патентлар, ёрлиқ ва ишонч қоғозлари берилди. Аммо ҳақиқий сунъий олмосни биринчилар қатори синтез қилиб олган кишилардан бири франциялик олим Фредерик Анри Муассан ҳисобланади. У 1893 йили ўзи ясанган аппаратда суюқ ҳолатдаги чўянда эритилган «шакар кумири» дан сунъий олмоснинг дастлабки майдада кристалларини олишга мұяссар бўлди. Муассан графитни қисман бўлса ҳам олмосга ай-



а



б

11.2-расм. а) карбододекаэдрниң ҳисоблаб чиқилған атом структурасынның күриниши — назарий жиҳатдан мүмкін бұлған, лекин ҳали синтез қылымаган углерод кристаллининг модификацияси. б) карбо-*S*-икосаэдрниң ҳисоблаб чиқилған атом структурасынның күриниши назарий жиҳатдан мүмкін бұлған, лекин ҳали синтез қылымаган кристалл углеродынның модификациясын.

лантира олганлығи улкан илмий жасоратдан далолат зди. Муассан билан деярли бир вақтда тажрибалар қойылған, сунъий олмос олишга мүяссар бұлған россиялық олим Константин Дмитриевич Хрущов камтарлығы туфайлы үзининг олган натижаларини эълон қылмади.

Муассан ва Хрущов ишларидан кейин сунъий олмос яратиш борасындағы уринишлиар яна ярим аср давом этди. Бунинг сабаби ҳосил бұлувчи сунъий олмос зарраларданғина иборат бўлиб, ута қимматга тушар ва үзини оқламасди. Муассан ҳам, Хрущов ва бошқа олимлар ҳам олмос синтезида тўғри, илмий асосланган йўлдан бордилар. Улар бошқа минглаб олимлардан фикрларининг аниқлиги, тўғри ва чуқур изланилганлығи билан ажралсаларда, ҳарорат қанча бўлиши, қандай босим кераклигини тұла тасаввур эта олмадилар. Бунинг учун вақт ҳали эрта, масаланинг узил-кесил ҳал бўлиши учун техниканинг ҳам ривожланиши зарур зди.

1911 йилга келиб Вальтер Нернст графит ва олмоснинг иссиқлик сигимини, бир йилдан кейин уларнинг ёниш иссиқлигини улчади.

1924 йили Леба билан Цикон олмосни вакуумда бир соат давомида 1500°C да қыздирганида ҳеч қандай ўзгариш рүй бермағанини, 1800—1850°C да эса унинг 0,4 қисми, 2000°C ярим соат ичидә 0,9 қисми графитта айланғанлығы ҳақидаги хабарни эълон қилишди. Демак, маълум бир шароит яратилганида олмос графитта айланыши исботланди. Илгари қойилған тажрибалар ва кейинги муваффақияттар графит олмосга, олмос үз навбатида графитта айланыши мүмкінлігини күрсатди. Шундай қилиб, бу сунъий олмос синтез қилиш назарияси вужудга келадиган вақт яқинлашганидан дарак берди.

Асримиз бошларыда юқори босим олиш установкаларининг вужудга келиши, түрли ҳисоб ва анализлар сунъий олмос олиш проблемасыны ҳал қилиш мүмкінлігига ишонч ҳосил қылди. Юқори босим остида моддалар хоссаларининг тамоман үзгариб

кетиши, газларнинг суюқликка, суюқликларнинг қаттиқ жисмга айланиши, қаттиқ жисмларнинг янада қаттиқлашувн каби фактлар амалда исботланди. Босим қўлланганда реакция тезлигининг ортиши аниқланди, оддий шароитда кетмайдиган процесслар босим остида яхши натижалар берди. О. И. Лейпунскийнинг графитни олмосга айлантириш учун 2000°C иссиқлик билан камнда 60—70 минг, аниқроғи 100 минг атмосфера босим зарурлиги ҳақидаги ҳисоби эълон қилинди. Илгар олмосни сунъий равишда синтез қилиб олишга уринган олимлар ишлатган босим ҳақиқатда талаб этиладиган босимдан юзлаб, ҳатто минглаб баравар кам бўлган. Демак, илгариги олимлар ўтказган реакция шароити графитнинг мустаҳкам ва ўзгармас шаклини тақозо этувчи шароитда олиб борилган. Графитнинг бундай шароитда (бошқача қилиб айтганда, термодинамика қонунларига бўйсунмаган пайтда) олмосга айланмаслиги, табиий бир ҳоллиги энди бизга маълум.

1953 йилинг февраль ойида швед олимни Эрик Гуннар Лундблэд бошлиқ группа 80 минг атмосфера ва 2500°C иссиқлик таъсирида графитдан сунъий олмос олган. Мамлакатимизда сунъий олмос СССР Фанлар академияси Юқори босим физикаси институтида академик Л. Ф. Верешчагин раҳбарлигига синтез қилиб олинди. Бунинг учун олим бошлиқ бир группа илмий ходимлар Ленин мукофотига сазовор бўлдилар. 1966 йилга келиб совет олимлари Бразилияда учрайдиган табиий олмоснинг энг қаттиқ ва пишиқ хили ҳисобланган карбонадони (унда олмоснинг бир неча кристалларни ўзаро биринккан бўлиб, унинг ранги хирароқ ва қорароқ бўлади) синтез қилиб олишга муваффақ бўлганлар. Олмоснинг бу тури токарь становиги қирқиш ишларида вазказиши пармалари ясашда ишлатилади.

Совет Иттилоғи ҳозир сунъий олмосни чет элларга ҳам экспорт қиласди. Саноатимиз халқ хўжалигига керакли миқдорда сунъий олмос ишлаб чиқармоқда. 1970 йили биргина АҚШда саноат эҳтиёжлари учун 3,5 т сунъий олмос ишлатилган. Кўриниб турибдикни, табиий олмос ишлаб чиқариш борган сари камая бориб, сунъий олмос доначалари ишлатила боради. Махсус физик хусусиятлар, масалан, ярим ўтказувчанликни ўзида мужассамлаштирган олмос ҳам синтез қилиб олиндикни, бу сунъий олмос ишлатиладиган соҳалар сонини янада кўпайтириди.

Олмос қўлланиладиган соҳаларни санаб охирига етиб бўлмайди. У машинасозлик корхоналарида, автомобиль заводларида, самолётсозликда, металларга ишлов бериш, нефть ва газ қудуклари қазиши, ойна қирқишида кенг қўлланмоқда. Эндиликда олмос ўлчаш ишларида ҳам ишлатила бошланди. Подшипниклар ишлаб чиқаришда, автотракторлар саноати ва халқ хўжалигининг бошқа ўнлаб соҳаларнда кенг фойдаланила бошланди. Украина Фанлар академиясининг ўта қаттиқ материаллар институтида яратилган олмос арра ҳар қандай материални қирқишига қодир. Олмос арра бетонни қирқади. Бир метр қалинликдаги бетон 3 минутда арралаб бўлинади. Олмос ёрдамида хоҳлаган материал юзасига ўйиб расм солиш мумкин.

Олмос ишлатиб ясаладиган асбобларда унинг миқдори турлича бўлади. Қаттиқ қотишмалар, минераллар ва шишаларни ишлашда зарур айланма олмос қайроқтошларнинг бир донаси учун 0,2—80,0 диск учун 0,25—1,8, чукур қудуқларда қўллаиадиган пармага 300—800, олмос металл қаламига 0,5—1, олмос кескичга 0,4—1,3, подшипникка 0,4—0,6 карат миқдорда керак бўлади.

Олмоснинг чархлаш кўрсаткичи бирга тенг бўлганда бор карбидники 0,5—0,6, кремний карбидники 0,25—0,45 ва электрокорундники 0,14—0,16 га тўғри келади. Жуда мустаҳкам материаллардан электрокорунднинг чархлаш кўрсаткичи олмосникидан 6—7 баравар кам.

Олмос ниналари массаси 0,1—0,3 карат атрофида булиб, металл стерженларга маҳкамланади. Ниналар қирқишиллиқлаш дастгоҳларида нишонлаш учун қўлланилади. Ўлар турли деталлар юзасининг текислиги ва нотекислигини аниқлайдиган профилометрлар ҳамда профилографларда ишлатилади. Бундай мақсадларда қўлланилаётган тиннқ ёки ярим тиниқ қисмчаларнинг массаси 0,002—0,01 каратга тенг бўлиб, узайган шаклда думалоқроқ кесимда ишланган синиқларсиз булиши талаб қилинади.

Металлар қотишма, минераллар ва шу каби бошқа материаллар қаттиқлигини улчаш мақсадида ишлатиладиган 120° ли олмос конуслари ости учун ҳам 0,18—0,6 каратли қирраланган ва ярим тиниқ кристаллар ишлатилади.

Сим тортишда ишлатиладиган олмос мосламалари иш унумини тезлаштиради. І та олмос мослама қаттиқ қотишмадан ишланган 345 та мосламани алмаштира олади, бунда сим тортиш эса 2—3 баравар ортади.

Бундай мосламалар учун ишлатиладиган кристалл массаси 0,1—0,35 каратга тенг бўлиб, тиниқ, синиқларсиз, аралашмасиз ва уни ўн баравар катталаштириб кўрилганда ҳам ўзгаришсиз қолиши шарт. Олмос мосламалари ёрдамида диаметри 7 мкм ва ундан ҳам ингичка симлар олиш мумкин.

Лазер технологияси ёрдамида ишланиб, олмосдан тайёрланган фильтералар тегишлича операцияларда иш унумини электрофизик методларга қараганда 12—15 баравар ва механик усулга нисбатан 200 баравар орттириши катта аҳамиятга эга бўлди — улкан ишлаб чиқариш майдонлари бўшади, меҳнат шаронти яхшиланди, техника ва саноатда агрономияга кенг йўл очилди.

Олмосда сцинтилляцион (нур алангаланишлари) ҳодисалар жуда тез боради. Температура -125°C дан $+230^{\circ}\text{C}$ гача бўлган оралиқда ўтказилган тажрибалар олмоснинг ҳисоблаш «хусусияти» ва фотоутказувчанлиги температура камайинши билан ортиб боришини кўрсатди. Шунинг учун ҳам олмос счётчиклари агрессив муҳитларда ҳам пишиқлиги, стабиллиги, узоқ вақт хизмат қилиши билан ажралиб туради, кучли магнит ва гравитацион майдонларда ишлай олиши билан муҳим аҳамият касб этади.

Автомобиль сурков мойларига олмос кукуни (заррачалар кесими иккι-уч микрометрдан ошмаган ҳолда) қўшиб ишлатилганда самарали бўлиши аниқланди.

Олмос барча соҳаларга кириб бормоқда. Энди у техника ва саноатдан ўзининг муносиб ўринини эгалламоқда.

Активланган кўмир газларни яхши ютади (адсорбциялайди), учувчан суюқликларни ҳаводан ва газлар аралашмаларидан ютиб олади, противогазларда қўлланилади (буни Н. Д. Зелинский тақлиф қилган) ва кўпгина химиявий реакцияларда катализаторлик ролини бажаради. Кўмир газлар билан бир қаторда суюқликларни ҳам ютиш хусусиятига эга.

Углероднинг химиявий хоссалари. Оддий шароитда углерод (графит, кўмир, олмос) инерт бўлиб, қиздирилганда хоссаси ўзгаради. Бунда кўмир кислород билан осонгина бирикади ва қайтарувчи бўлиб ҳисобланади. Рудалардан металларни кўмир билан қайташишга асосланган бўлиб металургияда кенг қўлланилади:



Углерод кислород билан бирикнаб, углерод монооксиди (ис гази) ва углерод диоксиди (карбонат ангидрид) ҳосил қиласди:



Юқори температурада углерод металлмаслар билан бирикнаб, турли бирикмалар ҳосил қиласди:



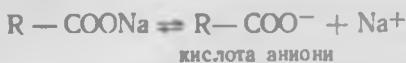
УГЛЕВОДОРОДЛАР

Икки химиявий элемент — углерод ва водороддан ташкил топган бирикмалар углеводородлар дейилади. Таркиби ҳаммаси бўлиб икки элементдан иборат бундай бирикмалар хоссалари жиҳатдан бир-бирларидан унчалик фарқ қиласлиги керак эди. Амалда эса бунинг аксини кўрамиз. Углеводородлар тузилишининг ўзига хос хусусияти уларда барқарор углерод-углерод бофларининг борлиги бўлиб, булар оддий, қўшбоғ ва учебоғ билан боғланган бўлади. Бошқа бирор элемент бундай структурали бирикмалар ҳосил қила олмайди. Шунинг учун ҳам углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари беҳад кўп ва турли-тумандир.

Углеводородлар тўрт синфа бўлнади: алканлар (тўйинган углеводородлар, парафинлар), алкенлар (олефинлар, тўйинмаган углеводородлар); алкинлар (ацетиленлар, уч боғли углеводородлар) ва ароматик углеводородлар.

Алканлар табиий газлар, нефть, кокс газлари ва бошқа бирикмалардан ажратиб олинади. Улар тўйинмаган углеводородларни катализитик гидрогенлаш, галогенили ҳосилаларни қайташиш билан ҳам синтез қилинади. Карбон кислота тузларини электро-

лиз қилганда ҳам алканлар ҳосил бўлади. Бунда кислота анионлари анодда эркин радикалларга парчаланиб, ўзаро бирекади ва мураккаброқ углеводородлар ҳосил қиласди. Бу *Кольбе реакцияси* чомни билан маълумдир:



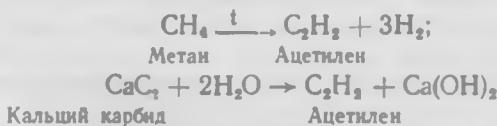
Молекуласида углерод атомлари орасида қўшбог мавжуд бўлган бирикмалар олефинлар (тўйинмаган углеводородлар) уч боғ бўлган бирикмалар эса ацетилен углеводородлари дейилади. Этилен ва ацетилен буларнинг оддий вакиллари ҳисобланади:



Этилен қаторни углеводородларига пропилен C_3H_6 , бутилен C_4H_8 , амилен C_5H_{10} ва бошқалар киради. Олефинлар нефть маҳсулотлари, кокс газлари, тўйинган углеводородлардан ва спиртларни дегидрогенлаш ва дегидратлаш йўли билан олинади:



Ацетилен табиий газлар (метан) дан ва кальций карбиддан қўйида-ги реакциялар орқали олинади:



Ароматик углеводородлар нефть билан тошкўмир смоласидан олиниади. Бензол, толуол, ксиолол ва бошқалар буларнинг муҳим вакилларидир.



бензол



толуол



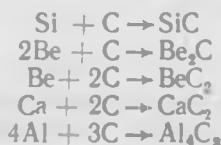
ксиолол



этилбензол

Углеводородлар газ, суюқлик ва қаттиқ моддалар сифатида учрайди. Улар мұхым хомаше маҳсулотлари бўлиб, турли синтезларда қўлланилади. Альдегидлар, карбон кислоталар, нитробрикмалар, спиртлар, галогенли ҳосилалар ҳамда шу каби бошқа ўнлаб хил бирикмалар углеводородлардан синтез қилинади. Синтетик каучук, полимерлар, пластмассалар, металлорганик бирикмалар, ёнилгилар ҳам углеводородлар маҳсулоти ҳисобланади. Қишлоқ ҳўжалигнда қўлланилаётган ўзлаб хил пестицидлар, фармацевтик препаратлар, медицина учун зарур маҳсулотлар, кийим-кечаклар, курилишда ишлатиладиган деталлар ва ҳатто уйлар ҳам ана шу углеводородлардан тайёрланади. Углеводородлардан олинувчи маҳсулотлар саноғига етиб бўлмайди, улар қўлланадиган соҳалар жуда кўп. Булар ҳақида органик химияда тўла маълумот берилади.

Металларнинг карбидлари. Углероднинг унга нисбатан электромусбат бўлган металлар ва бошқа элементлар билан ҳосил қўлланадиган бирикмалари карбидлар дейилади. Металлар кўмири билан қнздирилганда карбидлар ҳосил бўлади.



Карбидлар кристалл тузилишга эга бўлиб, уларда химиявий боғлашишнинг уч хили маълум: тузсимон (ион боғланиши), металсимон (интерметалл) ва ковалент карбидлар.

Тузсимон карбидлар ион ва ковалент боғлар оралиғидаги боғ табига эга бўлиб, буларнинг вакиллари Be_2C , Mg_2C , CaC_2 , LaC_3 , Al_4C_3 , Mn_2C ва бошжалар киради, улар сув билан ўзаро таъсирилашганда, гидроксидлар ва тегишли углеводородлар ҳосил бўлади:



Баъзи металларнинг (айниқса миснинг) ацетилен билан ҳосил қўлган карбидлари ташқи таъсири (зарба) натижасида тез парчаланади. Буларга Sn_2C , Ag_2C_2 , Au_2C_2 ва HgC_2 лар мисол бўлади. Уран карбиди U_2C_3 га сув таъсири эттирилганда газ ва суюқ ҳолдаги турли углеводородлар аралашмаси ҳосил бўлади.

Металлсимон карбидларда углерод атомлари зич жойлашган металл атомлари орасидаги оқтаэдрик бўшлиқларда жойлашади. Бундай бирикмалар ўта қаттиқлиги ва эрищ температурасининг юкориличиги билан ажралиб туради. Масалан, ниобий карбид NbC 3500, гафний карбид (HfC) 3890° ва тантал карбид TaC 3900°C да суюқланади. Булар қийин суюқланадиган моддалардан бўлиб сув, кислота ва зар суви билан ҳам реакцияга киришмайдиган химиявий пассив бирикмалар қаторига киради. Электр токини металлар каби яхши ўтказади.

d — қатор элементлари карбидларининг таркиби ўзгарувчан (титан карбидда углерод миқдори 0,6 — 1,0%, ваннадийда 0,58—1,0% атрофидада бўлади.

Кремний карбид SiC ва бор карбид B₄C лар киради. Бу химиявий тоза бирималардаги элементлараро боғланиш ҳақиқий ковалент боғига яқин бўлади. Бунинг сабаби, кремний ва борнинг даврий системада углеродга яқин жойлашганлиги ҳамда атомлар ўтчами ва электроманифийти қиймати жиҳатдан яқинлигидадир.

Металлар карбидлари машинасозликда, шиша қирқицда, металургия, химия саноати каби ва бошқа соҳаларда қўлланилади.

Углероднинг кислородли бирималари. Углероднинг кислородли бирималаридан анчагинаси маълум бўлиб, буларга CO, CO₂, C₂O₂, C₃O₂, C₄O₂ ва циклик бирима (эфир) лардан C₁₂O₁₂ билан (C₄O₈)_n лар киради. Булардан углерод моноксид — CO билан диоксид — CO₂ анорганик моддалар, қолганлари эса органик бирималар қаторига киритилади.

Углерод моноксид. Рангиз, сувда кам эрувчан ҳамда ҳидисиз газ. Уни «ис гази» (кўмир чала ёнганда ёки органик бирималар оксидланганда ҳосил бўлади) деб ҳам юритадилар. Углерод моноксид жуда заҳарли газ бўлиб, одам қонидаги гемоглобинни бузади. Унинг ҳаводаги рухсат этилган концентрацияси 0,02 мг/л ни ташкил этади. Углерод моноксид ёпиб, диоксидга айланади.



Лабораторияда CO ни чумоли кислотага сувни тортиб олувчи реагентлар таъсир эттириб олса бўлади (H₂SO₄, P₂O₅):



Саноатда углерод моноксид генератор гази, сув гази ва аралаш газ ҳолда олинади. Генератор гази ҳавода кўмирни чала ёндириб олинади:



Генератор газида 25% углерод моноксид, 70% азот, 4,0% углерод диоксид, 0,3% миқдорда метан, кислород ва водород бўлади.

Агар чўғланган кўмирдан сув буғи ўtkазилса, углерод моноксиднинг водород билан аралашмаси ҳосил бўлади (техникада бу аралашма сув гази номи билан маълум):



Сув газининг таркиби: CO—40,0%, H₂—50,0%, CO₂ 5,0%, H₂O—4,0% ва бошқалар.

Сув гази олиш реакцияси эндотермик бўлганлиги сабабли кўмир совийди. Кўмирни чўғланган ҳолда сақлаб туриш учун генератор гази ва сув гази олиш реакциялари бир вақтнинг ўзида борилиши керак:

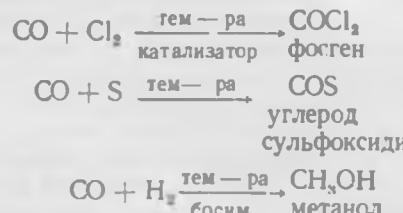


Бу реакцияда мувозанат юкори температурада (> 1000°C) ўнгга силжиган бўлади, пастда эса чап томонга силжийди ($\Delta H^\circ = 172$ кЖ, $\Delta S^\circ = 176$ Ж/к).

Чүгланган күмірга бир вақтнинг ўзіда ҳам сув буғи ва ҳаво берилганды аралаш газ ҳосил бўлади. Унинг таркиби куйидагичадир (ўрта ҳисобда) : CO — 30,0 %, H₂ — 15,0 %, CO₂ — 5,0 %, N — 50,0 %.

Углерод моноксид — кучли қайтарувчи. Унинг молекуласидаги химиявий боғланиш күчлілігиги сабабли, углерод моноксид иштироқида борадиган оксидланиш- қайтарилиш реакциялари юқори температурадагина тез боради. Оксидларни углерод моноксид ёрдамида қайтариш металургияда катта аҳамиятга эга.

Углерод моноксид бириктириб олиш реакцияларига киришади:



Металлар карбониллари. Углерод (II)-оксиднинг металлар билан бирикмаларининг сони мингдан ортади, ҳаммаси заҳарли моддалар ҳисбланади. Металлиганд боғланиши мавжудлиги сабабли улар π-комплексларга яқин туради. CO — лигандлар углерод атоми орқали металлар билан оксидланиш дарајаси ноль бўлган ҳолатда ковалент боғланган d-элементлари карбониллари енгил, сувда эримайдиган, қутбланмаган эритмаларда эрийдиган, тез учувчан, кислота ва ишқорларга индифферент бўлган бирикмалардир. Металлар карбонилларини юқори босим ва 100—200°C да кукунсизон металлга углерод моноксид таъсир эттириб олинади.

Қўйида баъзи металларнинг карбонилларидан намуналар берилди:

Темир	Никель	Кобальт	Хром	Вольфрам
Fe (CO) ₄ Fe (CO) ₅ Fe ₃ (CO) ₁₂	Ni (CO) ₄	Co (CO) ₈ Co (CO) ₁₂ Co ₅ (CO) ₁₆	Cr (CO) ₆	W (CO) ₆

Карбониллар диамагнитлардир. CO нинг металл билан боғи жуда мустаҳкамлиги бу ерда донор-акцептор ва датив бирикиш борлиги билан тушунтириллади. Шунга қарамай, карбониллар қиздирилганда металл ва CO га осонгина парчаланади. Никель карбонили парчаланиши портлаш билан боради.

Металларнинг карбониллари химиявий реакцияларда CO груп-паларини бошқа лигандлар (тўйинмаган углеводородлар, фосфинлар, фосфитлар, аминлар, изонитриллар, NO ва бошқалар) га тўла ёки қисман алмашади. Галогенлар билан реакцияга кири-

шади, карбонилметаллат — анионгача қайтарилади. Металларнинг карбониллари, саноатда гидроформиллаш, карбоксиллаш, гидрогенлаш ва полимерлаш каби реакцияларда катализатор сифатида ҳамда турли металлорганик бирикмалар синтезида хомашё сифатида ишлатилади.

Углерод диоксид — CO_2 . Органик бирикмалар оксидланиши натижасида доимо ҳосил бўлиб туради. Нормал босимда 100 л сувда 0°C да 171 л, 10°C да 119 л ва 20°C да 88 л CO_2 эрийди. Босим ортиши билан унинг сувда эриши кўпаяди. CO_2 молекулалари орасидаги ковалент боғ табиати улар орасида донор — акцептор бирикишинн йўққа чиқаради. CO_2 молекуласидаги углерод — кислород боғи орасидаги масофа (116 nm) чумоли альдегидникига қараганда 6 нм га камроқдир. Уч боғнинг мавжудлиги структура резонанси билан боғлиқдир:



Қаттиқ ҳолдаги углерод диоксиди суюқланмасдан -78°C да буғланади. У ҳаводан бир ярим баравар оғир, ҳаводаги 10% ли миқдори нафас олишни тўхтатганлиги сабабли ҳаёт учун хавфли ҳисобланади.

Саноатда CO_2 оҳактошни қиздириб олинади:



Лабораторияда CO_2 Кипп аппаратида қуйидаги реакция билан синтез қилинади:



Углерод диоксид сода, карбамид, карбонат кислота олишда, сув ва мева шарбатларини газлаштиришда қўлланилади. «Қуруқ муз» музқаймоқ тайёрлашда ҳамда озиқ-овқат маҳсулотларини сақлашда, совитиш зарур бўлган ишларда кенг кўламда ишлатилади.

Карбонат кислота — H_2CO_3 сувли эритмадагина мавжуд бўла олади. Қиздирилганда углерод диоксид учиге кетади, H_2CO_3 нинг ҳосил бўлиш мувозанати чапга сурлади ва охирида сув қолади. У кучсиз кислоталардан бўлиб, $K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$ ва $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ га teng. CO_3^{2-} иони ясси учбуручак тузлишга эга (sp^2 - гибридланган ҳолат ва делокалланган π -боғ), $d(\text{C} - \text{O}) = 129 \text{ nm}$ га teng.

Икки асосли карбонат кислота ўрта ва нордон тузлар ҳосил қиласи. Ўрта тузлар *карбонатлар*, нордонлари эса *гидрокарбонатлар* дейилади. Карбонатлар одатда сувда кам эрийди. Натрий, калий, рубидий, цезий ва аммоний карбонатлар сувда яхши эрийди. Қарбонатлар қиздирилганда металл оксиди ва CO_2 ҳосил қиласи парчаланади. Элементнинг металлик хоссаси кучли намоён бўлиши билан карбоант тузларининг барқарорлиги ҳам ортиб боради. Натрий карбонат парчаланмасдан суюқланади, кальций карбонат 825°C да, кумуш карбонат эса 100°C даёқ парчаланади.

Ишқорий металлар учун нордон карбонат (гидрокарбонат) лар мәлум. Секин қыздырылғанда улар осон парчаланады. Гидрокарбонатлар NaHCO_3 , дан CsHCO_3 , га үтганды барқарорлығы ортади.

Карбонат кислота тузлари углерод диоксидге ишқор таъсир этиш орқали олиниш мумкин:



Гидрокарбонатлар қыздырылғанда карбонатларга үтиши мумкин:



Сувда эримайдыган карбонатлар тегишли тузларнинг Na_2CO_3 билан алмашыныш реакцияларыда ҳосил қилинады. Сувда эрийдиган карбонатлар таъсирида гидролизланадыган катионлар (Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ва бошқалар) асос карбонатларни, кучли гидролизланадыган карбонатлар эса (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} ва бошқалар) гидроксид қолдиқларини берады.

Бекарор пероксиди карбонат кислота — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_8$ ва пероксомонокарбонат кислота — H_2CO_4 тузлари ҳам учрайди. Пероксокарбонатлар деб аталувчи тузлар пероксид моддаларга киради.

Карбонат кислота тузларидан бұлған кальций карбонат CaCO_3 табиатда оқактош, бүр ва мармар сифатыда кең таркалған. Магний карбонат MgCO_3 , магнезит номи билан маълум бұлған минералдир.

Мис гидроксокарбонат (CaOH_2), CO_3 , табиатда учрайдиган малахит минералдан иборат. Баъзи карбонатлар, шу жумладан, темир шпаты — FeCO_3 ва гальмей ZnCO_3 лар қимматли рудалардан ҳисобланиб, металл олища ишлатилади.

Натрий карбонат Na_2CO_3 . У сода номи билан юритилнб, бир неча хил маълум:



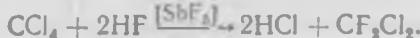
Мамлакатимизда сода уч хил йүл билан ишлаб чиқарилади. Унинг ҳозир йилига ишлаб чиқариладын миқдори 5 млн т ат-рофида бўлиб, кўп соҳаларда қўлланилади. Энг кўп ишлатиладигани кальцинациланган (кристаллизация суви бўлмаган) содадир. Шиша, совун, тўқимачилик, бўёқчилик, сувни юмшатиш каби ва бошқа қатор соҳаларда ишлатилади.

Ичимлик содадан медицина, озиқ-овқат саноати, фармацевтика ва бошқа тармоқларда кенг фойдаланилади.

Углероднинг галогенли бирикмалари. Углерод галогенлар билан кўпгина бирикмалар ҳосил қиласи. Фақат фтор углерод билан түғридан-түғри бирикни, CF_4 — тетрафтор углеродни ҳосил қиласи. Графит билан хлорнинг реакциясини паст температурада үтказиш термодинамик жиҳатдан мумкин бўлса да, амалда углерод IV-хорид — CCl_4 ҳосил бўлмайди, лекин CCl_4 ни метанга хлор таъсир эттириб олинади.

Фреонлар. Углероднинг ҳалогенли ҳиссалаларидан CF_4 билан CCl_4 амалий аҳамиятга эга. Углерод IV-фторид CF_4 газ бўлиб, -128°C да қайнайди, -184°C да қотади. Жуда инерт модда булиб, ўзи ва унинг хлорли ҳиссалари фреонлар номи билан маълум. Булар совитиш техникасида қўлланилади.

Фреон-12 деб аталувчи дифтордихлорметан — CF_2Cl_2 совитиш машинасининг ишчи суюклиги (хлодоагент) ҳисобланади. Фреонлар жуда барқарор моддалар булиб гидролизланмайди, шу сабабли металларни коррозияга учратмайди. Улар инсектофунгицилардан аэрозоллар тайёрлашда эритувчи ва фторли ҳиссалар олишда оралиқ модда сифатида қўлланилади. Кенг тарқалган фреон-12 углерод IV-хлорид CCl_4 билан HF дан олинади (катализатор сифатида SbF_5 ишлатилади):

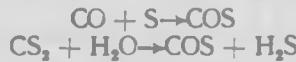


Фосген — COCl_2 . Карбонат кислотанинг дихлорангидриди, қўнғир газ, -118°C да қотади, $8,2^{\circ}\text{C}$ да қайнайди. $d = 1,420$. Сувда ёмон, органик эритувчиларда яхши эрийди.

Уни углерод оксид билан хлордан активланган кўмир иштирокида олинади. Фосген баъзи эритмалар (масалан, диэтилкарбонат), дифенилметан қатори бўёқлари, даволаш препаратлари поликарбонатлар ва бошқа моддалар олишда ишлатилади. У ўта заҳарли модда. Биринчи жаҳон уруши йилларнда (1914—1918) заҳарловчи модда сифатида қўлланилган. Противогаз орқали ундан сақланиш мумкин.

Углероднинг олтингугуртли бирикмалари. Углерод дисульфид — CS_2 , $-111,9^{\circ}\text{C}$ да қотадиган суюклик, $46,2^{\circ}\text{C}$ да қайнайди. У сувда ёмон, органик эритмаларда яхши эрийди, 150°C атрофида сув таъсирида H_2S ажратиб парчаланади. Уни чўғланган писта кўмирга олтингугурт таъсир эттириб олинади. Углерод дисульфид вискоза саноатида целлюлоза қсантоғенати олишда, CCl_4 синтезида ва бошқа реакцияларда ишлатилади. Ундан қишлоқ хўжалиги зааркунандаларига қарши курашда заҳарли ва ўтга хавфли бўлгани сабабли кенг фойдаланилмайди.

Углерод сульфоксид — COS . Бу бирикма углерод (II)-оксидни олтингугурт билан юқори температурада қиздириб ёки 400°C да углерод дисульфидга сув таъсир эттириб олинади:



Изотиоциан кислота эфирига (хантал мойига) сульфат кислота иштирокида сув таъсир эттириб олса ҳам бўлади:



Углерод сульфоксид рангсиз газ, кучсиз қўланса ҳидли булиб, асабга таъсир этади. Ишқорларга ютдирилганда $\text{KO} - \text{CO} - \text{SK}$ тузилишга эга бўлган монотиокарбонат кислота тузини беради. Алкоголятор билан шу кислотанинг нордон тузларини ҳосил қиласди:



COS баъзи синтезларда ҳамда сифат реакцияларида ишлатилади.

Тиокарбонат кислоталар. Булардан монотиокарбонат кислота — $\text{SC}(\text{OH})_2$, $\text{OC}(\text{SH})\text{OH}$, дитиокарбонат кислота — $\text{SC}(\text{SH})_2$, лар маълум. Эркин ҳолда фақат H_2CS_2 , бор булиб, қизил суюқлик. -30°C да қотади, H_2S ва CS_2 лар ҳосил қилиб парчаланади. Барча тиокарбонат кислоталарнинг барқарор тузлари маълум булиб, пестицидлар, флотореагентлар, вулканизация тезлаткичлари сифатида ишлатилади. Тиомочевина, тиокарбамин кислоталар, тиофосген, дитиокарбамин кислоталар, дитиокарбонат кислоталар эфирлари ва тузлари ҳам амалий аҳамиятга эга.

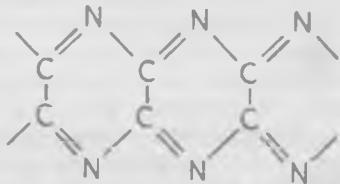
Углероднинг азогли биримларни. Дициан — C_2N_2 . Электр ёйи таъсирида юқори температурада углерод түғри азот билан бирекиб дициан ҳосил қиласди. Дициан газ, -28°C да қотади, -21°C да қайнайди, заҳарли тез алланганади, унинг кислород билан арадашмаси ёнгандай температура 4500°C гача кутарилади. Дициан молекуласи чиңкли тузилишига эга.



Унда атомлараро масофа $d_{(\text{C}-\text{C})} = 137$ нм, $d_{(\text{C}-\text{N})} = 113$ нм.

Дициан қиздирилганда (500°C) полимерланиб қора-жигарранг тусли суюқланмайдиган парацианга айланади:

Ҳавосиз жойда парациан 860°C гача қиздирилганда яна дицианга айланади. HCN -ни кислород, NO_2 ёки H_2O_2 билан катализитик оксидлаб парациан олинади. Унинг оз миқдордагиси KCN нинг сувдаги эритмасининг мис (II) сульфат билан ўзаро таъсиридан ҳосил қилинади.



Парациан химиявий хоссалари жиҳатдан галогенларга яқин туради. Шунинг учун ҳам у реакцияга жуда осон киришадиган моддалардан ҳисобланади. Бунда ҳосил бўладиган биримлар ўз таркиби билан галогенлардан олинадиган моддаларнига ўхшаб кетади (унинг таркибида 2 та учбоғ ва азот атомларида электрон жуфтлар бор):



Дициан оксамид, этилендиамин ишлаб чиқаришда, металларни қирқишида ва пайвандлашда ёқилғи сифатида ишлатилади.

Дициандиамид $\text{HN} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$, NHCN дициан ҳосилларидан ҳисобланади. У меламин саноатида, дициандиамид — формальдегид смолалари тайёрлашда, барбитурат кислота ва унинг тузларини (фенобарбитал ва циклобарбитал) олишда ҳамда эпоксид смолалари қотиргичлари сифатида ишлатилади.

1,4-дицианбутен-2 — $\text{NCCH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CN}$ ҳам дициан ҳосилларидан булиб, адиподинитрил олишда ишлатилади.

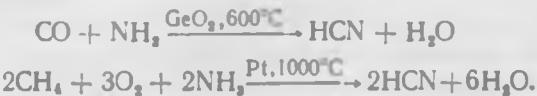
Цианид кислота HCN . Рангиз, енгил, учувчан суюқлик, 26.5°C да қайнайди, аччиқ бодом ҳидига эга. Энг кучли заҳарли моддалардан бири.

Сувли эритмасида кучсиз кислота хусусиятларини намоён қилади ($K = 2.1 \cdot 10^{-9}$).

Сувсиз суюқ цианид кислота кучли ионловчи эритуви бўлиб, унда зриган электролитлар ионларга диссоциланади. Цианид кислота икки хил кўринишга эга бўлиб, таутомер мувозанатда бўлади:



Саноатда цианид кислота қўйидаги каталитик реакциялар билан олинади:



Цианид кислота қишлоқ хўжалигига, баъзи синтезларда ва комплекс бирикмалар олишда ишлатилади.

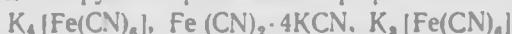
HCN тузлари цианидлар дейилади. Булардан KCN, NaCN амалий аҳамиятга эга. Улар сувда яхши эрийдиган заҳарли моддалардан ҳисобланади. Саноатда металларнинг амидларини юқори температурада кўмир билан қиздириб олинади. Туз сифатида сувда гидролизланади:



Тузларнинг эритмалари ишқорий реакцияга эга бўлиб цианид кислота ҳидига эга бўлади.

KCN билан NaCN кислород иштирокида олтин ва кумушни эритишга қодирлиги сабабли бу металларни рудалардан ажратиб олишда қўллаянади. Бу тузлар органик синтезларда, гальванопластика ва гальваностегияда ишлатилади.

Таркибида циан группа бор комплекслар ҳам анчагина учрайди:



шулар жумласига киради.

Роданид кислота — HSCN. Тиоцианат кислота ҳам деб аталади. У икки таутомер ҳолда бўлади:



У мойсимон, учувчан ўткир ҳидли суюқлик, осонгина парчаланади. Роданид кислотанинг сувли эритмаси кучли кислота бўлиб, $K=0,14$, шу сабабли ишқорий металларнинг тузлари бўлган роданидлар гидролизга учрамайди. Роданид кислотанинг алкил ҳосилалари маълум, унинг ўзи тиоцианатлар олишда қўлланилади.

Роданид кислота тузлари (роданидлар) кристаллар бўлиб, кўплари сувда, спирт, эфир ва ацетонда эрийди. Сувдаги эритмаларида кислород билан сульфатлар ва HCN гача оксидланади, хлор ва бром билан бирикиб, циангалогенли ҳосилалар беради. Темир билан металлар роданидларигача, рух билан (HCl эритмасида) эса CH_3NH_2 ва H_2S гача қайтарилади.

Роданидлар металл цианидлари билан олtingугуртнинг ўзаро таъсирида олинади. Металл сульфатлари ёки нитратларининг барий ёки натрий тиоцианатларига алмаштирилиши ҳамда метал-

лар гидроксидлари ёки карбонатлари роданид кислота билан реакцияга киритилганда ҳам роданидлар ҳосил бўлади.

Роданидлар гафний билан цирконий экстракциясида реагент сифатида, темир ва пўлатни тоблашда, газламалар ишлаб чиқаришда, гальванотехника, совитиш эритмалари тайёрлашда, фотографияда, металларни фотометрик усул билан аниқлашда ва шу каби бошқа ишларда кенг қўлланилади.

12- БОБ. КРЕМНИЙ

Габиатда тарқалиши, олиниши ва физик хоссалари. Кремнийнинг табиатда З та барқарор изотопи бор: ^{28}Si , ^{29}Si ва ^{30}Si . Ер қаърида масаси бўйича 27,6% ни ташкил этади (кислороддан кейин иккинчи ўринда туради). Кремний табиатда SiO_2 (кремний диоксид, силикат ангирид, қўмтупрок) ва силикат кислота тузлари (силикатлар) сифатида учрайди. Унинг бирикмаларидан алюмосиликат (дала шпати, слюда, каолин ва бошқа) лар айниқса кенг тарқалган. Кремний минераллар ва тоғ жинслари таркибида бош элемент ҳисобланади. Ўсимлик ва ҳайвонлар организмида ҳам учрайди.

Кремнийнинг электрон конфигурацияси $KL\ 3s^2 \cdot 3p^2$. Дастваб Ж.Л. Гей-Люссак билан Л. Ж. Тенар томонидан 1811 йили олинган. Эркин ҳолдаги кремний майдо оқ қум (кремний диоксид) ни магний билан қиздириб олинади:



Техникада тетрахлэрсилан — SiCl_4 дан ажратиб олинади:



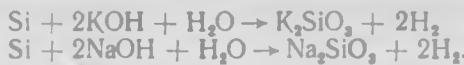
Кристалл ҳолдаги кремний қўнғир-кулранг бўлиб, смоласимон ялтироқликка эга. Унинг кристалл тўри томонлари марказлашган куб шаклда олмосники каби бўлади.

Кремний ярим ўтказгич бўлиб, UK-спектрларни ўтказади (қайтариш хусусияти 0,3, синдириш кўрсаткичи 3,87). Ундан фотоэлемент, кучайтиргич ва ток тўғрилагичлар тайёрланади. Кремний асосида тайёрланган элементларнинг 250°C гача ишлай олиши ундан фойдаланиш соҳаларини кенгайтиради.

Химиявий хоссалари. Кремний суюқлантирилган металларда эрийди, аста- секин совитилганда, октаэдрик панжара ҳосил қилиб кристалланади, оксидланиш даражаси — 3, + 2 ва + 4. Паст температурада у химиявий жиҳатдан инерт ҳисобланади. Кислород атмосферасида 400°C дан юқорида оксидланади. Газ ҳолдаги водород фторид билан оддий шароитда, водород хлорид ва водород бромидлар билан эса 400 — 500°C да реакцияга киришади. Кремний галогенилар, водород ва углерод билан биррикб тегишлича кремний галогениздар, силиналар ва карбид (карборунд) ҳосил қиласди. Олтингугурт ва азот билан (600 — 1000°C да) ҳам биринади. Бор билан SiB_4 ва SiB_6 каби бирикмалари маълум.

Кремний водород фторид билан нитрат кислоталар аралаш масида, ишқор ва кўпгина металларнинг суюқлантирилган эрит-

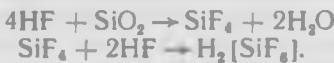
маларида эрийди. Ишқорлар кремний билан реакцияга киришиб, водород ва силикат кислота тузларини ҳосил қиласиди:



Кремнийнинг күргина металлар билан ҳосил қиласан силицидлари (Mg_2Si , FeSi , Cr_2Si ва ҳ.к.) қийин эрийдиган, электр токини ўтказувчи материаллардан ҳисобланади. Булар хоссалари жиҳатдан интерметалл бирималарни эслатади.

Кварцнинг тузилиши ва хоссалари. Кварц кристалл ҳолдаги кремний диоксиддан иборат бўлиб, табиатда учрайди. Кварцнинг тиниқ, рангсиз кристаллари олти қиррални пирамидада жойлашган олти қиррални призма шаклига эга бўлиб, тоғ хрустали дейилади. Аралашмалар таъсирида бинафша рангга бўялган тоғ хрустали аметист, қўнғир ранглиси тутунсимон топаз деб ном олган. Кварц кўринишларидан бири чақмоқ — тошдир. Майда кристалл ҳолдаги агат ва яшма ҳам кенг тарқалган. Кварц күргина мураккаб тоғ жинслари (гранит, гнейс) таркибига киради. Оддий қум кварцнинг майдаси қисмчаларидир.

Кварц оддий шароитда сувда деярли эримайди, лекин босим остида қиздирилган сувда 100°C дан юқорида эрийди. Мана шу усуудан фойдаланиб, сунъий кварцнинг йирик монокристаллари (30 см ва ундан юқори) ўстирилади. Кварц кислоталарда эримайди, бундан фақат водород фторид мустаснодир. Кварц билан HF бириккандада қўйидагича реакция боради:



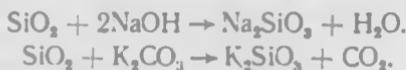
Кварц ишқорлар билан реакцияга киришиб силикатлар ҳосил қиласиди. Бундай моддалар кварц билан металл оксидларини аравлашириб қиздирилганда ҳам ҳоснл бўлади.

Кварц тоза кремний, кварц шиша, силикальцит абразив материаллари, қимматбаҳо тошлар тайёрлашда ҳомашёдир.

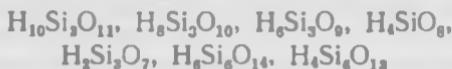
Кварц шиша. Кварц шиша ультрабинафша нурларни ўтказади, юқори температура таъсирига чидамли. Унинг термик кенгайиш коэффициенти жуда кичик бўлиб, иситилганда ёки совитилганда ҳажми ўзгармайди. Кварц шишани 1500°C гача қиздириб туриб, совук сувга туширилганда ҳам унга ҳеч нарса қимайди. Ваҳоланки, оддий шиншадан ясалган турли буюмлар сал қизиб турганда сув томчиларидан дарз кетади. Кварц шиша химия саноатида, лаборатория асбобларини ясашда, ўтга ва кучли реагентларга чидамли идишлар, труба ва реакторлар тайёрлашда қулланилади. Медицина, кино, илмий ишлар ва бошқа қатор соҳаларда кенг қулланиладиган симоб лампалари ҳам кварц шишадан тайёрланади.

Силикат кислоталар ва уларнинг тузлари. Умумий формуласи $n\text{SiO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ бўлиб, бу ерда $n = 1 - 2$, $m = 1 - 2$ га тенг. Эркин ҳолда метасиликат кислота — H_2SiO_3 , ортосиликат кислота — H_4SiO_4 ва диметасиликат кислота — H_2SiO_5 ажратиб олинган. Булар иккى негизиلى

күчсиз кислоталардан ҳисобланади. Тўйинган сувли эритмаларида зо лар ҳосил қиласи, $\text{PH} > 5 - 6$ да булар гелларга айланади, қуриганда силикатлар еужудга келади. Янги олинганди сув, кислота ва ишқорда маълум даражада эрийди. Силикат кислота сувда коллоид эритма ҳосил қиласи. Силикат кислота таркибидаги сувнинг камая бориши унинг сувда кислота ва ишқорларда эрувчанигини пасайтира боради. У қиздирилганда сув билан силикат ангидридга ажралади. Силикат кислота силикатларга HCl ёки аммоний хлорид таъсир эттириб олинади. Кремнийнинг полигалогени бирикмалари (SiCl_4) гидролизланганда ҳам силикат кислота ҳосил бўлади. Ишқорий металлар силикатлари сувда эрийди. Булар эрувчани шишалар дейилади. Эрувчани шишалар кремний диоксиди — кварцни ишқорий металлар карбонатларни ёки гидроксидлари билан қиздириб олинади:



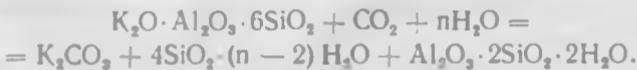
Молекуласида икки ва ундан ортиқ кремний атомлари бўлган кислоталар *полисиликат кислоталар* дейилади. Булар оддий силикат кислоталар конденсатланишидан ҳосил бўлади.



ва бошқалар шулар жумласидандир. Бундай кислоталар тузлари *полисиликатлар* деб юритилади. Силикат ва полисиликатлар тузилиши рентген нурлари орқали текширилганда кристалл панжараларида тетраэдр шаклдаги SiO_4^{4-} анионлари бир-бири билан кислород атомлари орқали биринканинги кўрсатди. Тетраэдр марказида кремний атоми жойлашган бўлиб, унинг чўққиларида кислород атомлари туради. Кристалл тузилишига қараб силикатлар олти синфга бўлинади (якка-якка ортосиликатлар, пиросиликатлар, циклик силикатлар, чексиз занжирлардан ташкил топган пироксин ва амфиболлар ҳамда бошқалар).

Фазовий тўрлардаги кремний атомлари алюминий атомларига алмашиниши натижасида алюмосиликатлар ҳосил бўлади. Табиий силикатларда кремний билан алюминий атомлари ўзаро кислород билан боғланади. Алюмосиликатларнинг муҳим ва кўп тарқалган вакиллари *дала шпатлари*дир. Булар таркибига кремний ва алюминий оксидлари билан бир қаторда калий, натрий ёки кальций оксидлари киради. Пластинкасимон тузилишга эга бўлган слюда ҳам алюмосиликатлардан ҳисобланади. Унинг таркиби бирмунча мураккаб бўлади.

Турли тупроқлар асосини *каолин* ташкил қиласи. У оддий дала шпати (ортоклаз)дан қўйидаги реакция натижасида ҳосил бўлади:



Тоза каолин кам учрайди. Оқ рангли каолин тоза ҳисобланади ва озгина кварц — қум аралашмасига эга бўлади. Тоза каолин чинни ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Ситаллар. И. И. Китайгородский билан Н. М. Павлушкинлар са-
ноат мүкөсіда металлургия саноати ташланғылар ұзидан шлакдан
ажойиб хоссаларни ұзидан жүжассамлаштирган янги материал — ситаллы
яратди. Қисман кристалланған шишиасимон фазодан иборат ситалл жуда
юқори механик пициреккеге және химиявий чидамлиліккеге эгадир. Техникада
ситаллар пирокерам, девитрокерам номи билан ҳам маълум. Микро-
кристаллар катталиғи 1 мкм дан кичик булади. $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$,
есосида тайёрланған ситаллар оптик тиниқ булади. $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$,
есосидағы радиотиниқтікка, $\text{Cs}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ есесидағы эса ис-
чиқтікке чидамли булиб, эритилған металларга нисбатан инерт радиа-
ция таъсирига бефарқ булади.

Ситаллардан трубопроводлар, химиявий реакторлар, насос деталлари, фильтралар, телескоплар учун астрокүзгулар, электролиз ванналари учун фулеровка материаллари, электризоляторлар, антикоррозион қурилиш конструкциялари ва бошқалар тайёланади. Фотоситаллар эса микромоделлар, матбуот схемалари панеллари ва фотоэлектрон күпайтирилчилар тайёлашда ишилатилади.

Цеолитлар. Умумий формуласи $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ болған алюмоシリкаттар булып, M — ишқорий ёки ишқорий-ер металл, n — унинг оксидланиши даражаси. Оддий шароитта бир хил тузилишли бүшлиқлари сув молекулалари билан тұлған бұлади. Сув бүшлиқлардан чыкарилиб, яна тұлдырилінеш мүмкін.

Цеолитлар башқа моддаларни ютиш (адсорбциялаш) хусусиятига эга. Буларнинг баъзилар өртималардаги ионларни ўз таркибидаги ионларни эквивалент миндорига алмаштириш хусусиятига эга булади. Цеолитлар турли катталиктаги молекулаларни ажратиш хусусиятига эгалигига туфайли молекуляр элаклар сифатида қулланилади. Мұхым цеолитлардан бири натролит — $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ булиб, саноат ва халқ хұжалигининг көнг соҳаларыда ишлатилади.

Синтетик цеолитлар олиси мақсадида натрий силикат ва алюминат аралашмаси 80 — 100°C да кристалланади. Кристалитга 15 — 20% ёпиш-қоқ лой қүшилади ва диаметри 2 — 4 мм бўлган цеолит доналари тай-ёрланади. Катион алмашиниши натижасида (CaCl_2 , эритмасида) натрий формасидан кальций формасига утиши мумкин булади. *Пермутит* номли алюмосиликатлар буф қозонларида ишлатиладиган сувни юмша-тиш мақсадида қўлланилади (сувдаги кальций ўрнини натрий эгаллади):



Ҳосил бүлгән кальцийли пермутитни NaCl эритмасига тушираак, у қайтадан ўзининг дастлабки натрийли формасига ўтади:



Цеолитларга ион алмаштиргичлар деб қараш мүмкін. Оддий цеолитларда SiO_4 , нинг Al_2O_3 , га моль нисбати 1 дан 2 гача бұлади. Бу нисбат кислоталарга чидамли цеолитларда (эрионит, морденит, клиноптилолитда) 6 дан 10 гача бұлади. Цеолитлар моддаларни құртишида, аралашмаларни ажратып, ионалмаштиргичлар, катализатор сифатыда құлланылади.

Кремнийнинг водородли бирималари (силанлар). Умумий формуласи $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ бўлиб, $n = 1 - 8$. Булар кремневодородлар деб ҳам атади (углеводородларга ўхшаш): SiH_4 — моносилан, Si_2H_6 — дисилан, Si_3H_8 трисилан, Si_4H_{10} — тетрасилан ва шу кабилар. $\text{Si} - \text{Si}$ боғи $\text{C} - \text{C}$ боғига нисбатан анча кучсизлиги сабабли кремний атомлари ўзаро узун занжирли ($-\text{Si} - \text{Si} - \text{Si} -$) бирималар ҳосил қилиш хусусиятига эга эмас. Силанлар углеводородларга қараганда сирмунча бекарор. Дастребки икки вакили газ, қолгандари енгил учувчан заҳарли сукцниклар бўлиб, сув таъсирида парчаланади. Спирт, бензин, олтингугуртда, водородда эрниди, кислоталар билан (HCl бундан мустасно) реакцияга киришмайди, галогенлар билан портлаб реакцияга киришади, ишқорлар билан бирикади.

Моносилан — SiH_4 триэтоксиланни $20 - 80^\circ\text{C}$ да натрий иштирокидагачалаб олиниши мумкин. Уни металлар силицидларига кислота ёки ишқорлар таъсир эттириб олиш ҳам мумкин:



Моносилан ҳавода ўз-ӯзидан оксидланиб (ёни), кремний диоксид билан сувга айланади:



Сув таъсирида эса кремний диоксид билан водород ҳосил бўлади:



Ушбу реакция ишқорий муҳитда яна ҳам тезроқ боради:



Кремнийнинг электрмусбат элементлар, асосан, металлар билан ҳосил қилган бирималари силицидлар дейилади. Ишқорий ва ишқорий-ер металлари, мис ва рух группачалари металлари билан берган силицидлари сув билан парчаланади, кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришади. Ҳавода қиздирилганда ва галогенлар буғлари таъсирида алангланади. Буғ ҳолдаги ёки эритилган олтингугурт, фосфор, селен ва теллур билан реакцияга киришади.

Металларнинг силицидлари кремний ва металлар аралашмаларини қиздириш ($500 - 1200^\circ\text{C}$), металлар оксидларини Si ёки SiO_2 , билан аралаштириб қиздириш, металларни SiCl_4 ва H_2 билан реакцияга киритиш ёки K_2SiF_6 ҳамда металлар оксидлари аралашмасини электролиз қилиш йўли билан олинади. Темир, марганец, бор силицидлари, вольфрам ва молибден дисилицидлари ана шундай усусл билан тайёрланади ва кўплаб иштатилади.

Силицидлар керметлар компоненти, иссиқлик ва коррозияга чидамли футеровкалар тайёрлаш учун хомашё ҳисбланади.

Кремнийорганик бирималар. Силиконлар. Молекуласида битта ёки бир нечта кремний атоми углерод атоми билан тўғридан-тўғри ёки бошқа элементлар атомлари орқали боғланган бирималар бўлиб, моносилан ҳосиллари сифатида қаралади. Кремнийорганик бирималарда барча ўринбосарлар кўрсатилилади:

$(CH_3)_2 SiClH$ — диметилхлорсилан

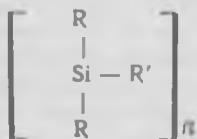
$Cl_2SiCH_2SiCl_3$ — бис — (трихлорсилил) метилен

Мономер ҳолдаги кремнийорганик бирикмалар элемент ҳолдаги кремнийни ёки $SiCl_4$, $HSiCl$, ёки Si_2Cl_6 ни органик бирикмалар билан реакцияға киритиш асосида ҳосил қилинади. Булар кремнийорганик полимерлар (силиконлар) олишда хом ашё булиб хизмат қилади.

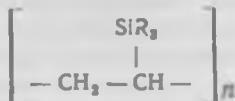
Кремнийорганик полимерлар макромолекула звеносида кремний атомлари бўлади. Асосий занжирнинг тузилишига қараб булар З группага бўлинади. Биринчи группага анирганик занжирда кетма-кет келувчи Si ва органоген элементлар, О ёки N ёки S атомлари бўлган полиорганосилоксанлар (полиорганосилазанлар, полиорганосилтианлар) киради:



Буларда углерод кремний атомлари билан боғланган ён группаларда жойлашади. Иккинчи группага Si ва C атомлари кетма-кет жойлашган органоанорганик занжирли бирикмалар, чунончи, полиорганоалкилен (фенилен) силанлар киради:



Сунгти учинчи группага эса Si атомлари ён занжирда жойлашган органик занжирли бирикмалар (поликалиленсиланлар) киради:



Кўрсатилган кремнийорганик полимерларда $R = CH_3$, C_2H_5 ва C_6H_5 , $R' = C_6H_4$. $(CH_3)_x$ ва бошқа группалар бўлиши мумкин.

Кремнийорганик полимерлар мономерларни полимерлаб (масалан, анион полимерланиш йўли билан), гидролитик поликоиденсациялаб ёки шунга ўхшаш бошқа йўллар билан олинади.

Молекуляр массалари юқори бўлади. Кремнийорганик бирикмалардан бўлган полидиметилсилоксаннинг молекуляр масаси 2 800 000 га боради.

Кремнийорганик бирикмалар ниҳоятда қимматли ва ўзига хос хусусиятларга эгалиги билан ажралади. Ута паст температура таъсирига ҳам, юқори температурага ҳам бардош бера олувчи полимерлар кремнийорганика маҳсулидир. Кейинги йилларгача табиий каучук резина саноати учун энг яхши хом ашё ҳисобланар эди. Лекин ҳозир табиий каучук техника талабларига

тұлық жавоб бера олмай қолди. —60°C температурда табиғи каучук таёқ каби мұрт бұлиб қолади — сал букилса синиб кета-веради. Ваҳоланки, кремнийорганик силикон, каучук 70—80°C дан то 500—600°C иссиққача чидай олади.

Кремнийорганик бирикмалар фақат қаттық ҳолдагина эмас, балки суюқ ҳолда ҳам ишлатилиши мүмкін. Суюқ ҳолдаги бирикмалар ҳам күпгина қимматли хоссаларга эга. Масалан, маңсус кремнийорганик суюқлик билан ишланған автомобиль ойнаси сув юқтирамайды, доимо тоза турадиган бұлиб қолади. Маълумки, чинни, ойна, ёғоч керамикадан ясалған буюмлар нам ҳолида электр токини үтказнш хоссасыга эга. Агар улар юпқа кремнийорганик плёнка билан қопланса, изоляторлық хоссаси ҳар қандай шароитда ҳам үзгармайдын болади. Масалан, пальто материалари кремнийорганик суюқликлар билан ишланғанда күриниши үзгармайды.

Этилсиликсан суюқлиги қофоз, картон, газмол ва бошқа нарасаларга юпқа плёнка сифатида қопланғанда уларға сув таъсир этмайдын болади. Шу йұл билан нодир китоблар, құләсма ва ҳужжатларни абадий сақлаш мүмкін. Бу суюқликларнинг яна бир ажойиб хусусияти шундан иборатки, улар буюмлардаги майда тешикчаларни бекитмайды. Шундай қилиб, кремнийорганик полимерлар билан қопланған буюмлардан ҳаво бемалол үтаверади, сув эса асло үтмайды. Бу суюқлик билан ишланған газмол ва бошқа буюмлар жуда майин ва ялтироқ болади. Кремнийорганик полимерлар нон ёпиш саноатида ҳам кенг құлланилмоқда. Кремнийорганик полимер материалларга қуёш нури, озон ва жуда кучли кислота ҳамда ишқор таъсир этмайды. Кремнийорганик полимерларнинг хизмат даври органик полимерлар хизмат давридан камида беш-үн баравар күпdir. Кремнийорганик полимерларнинг күплари очиқ алғанда ёнмайды. Улардан үт үчиручи-лар, металлурглар, химия саноати ходимлари учун кийим-кечаклар, кабеллар, электрогенераторлар, трансформатор ва электротехника асбоб-ускуналарини тайёрлашда мұваффақият билан фойдаланилмоқда. Кремнийорганик бирикмалар билан қопланған металл зангламай, уннинг хизмат даври бир неча үн баравар ортади. Кремнийорганик бирикмалар асосида яратылған лаклар жуда юқори температура таъсирига чидамли бұлиб об-ҳаво үзгаришлари, намлиқ ва турли реагентларга бардош бера олади.

Кремнийорганик бирикмалар медицина ва фармацевтикада күп slab құлланила бошланды. Улардан ясалған тиши протезларни тортмайды ва овқат юқларини тутмайды.

Кремнийорганик бирикмалар энг қимматли ярим үтказгич бұлғаны сабабли радиотехника саноатида ҳам кенг ишлатылади. Гүгүрт қутынчасидек келадиган чүнтак радиоприёмникларидан тортиб, космик кемаларда құлланилаётган радиоприёмникларда ҳам ана шу ярим үтказгичлардан фойдаланилмоқда.

Кремнийорганик бирикмаларни (улар полимерорганосилоксанлар деб ҳам аталади) яратыш ва улардан амалда фойдалана-

нишда академик К. А. Андрианов бошлиқ бир группа совет олимлари етакчилик ролини үйнадилар.

Кремнийнинг галогенли бирикмалари. Кремний галогенлар билан осон реакцияга киришади. Кремнийгалиогенилардан SiCl_4 билан SiF_4 мұхым ақамнитга эга. SiCl_4 қүйндеги реакциялар асосида олинади:



Ушбу реакцияда Si_2Cl_6 ва Si_3Cl_8 лар ҳам ҳосил бұлади.



SiCl_4 — 57°C да қайнаб,— 65°C да қотадиган рангсиз суюқлық, зичлиги — 1,5237 (0°C). Сувда тез гидролизланади:



SiCl_4 асосан кремнийорганик бирикмалар синтезида құлланилади. SiF_4 — флюорит H_2SO_4 билан кремний диоксиднинг үзаро таъсиридан олинади:



SiF_4 үткір хидли рангсиз газ Ըұлыб, сувда гидролизланади. Спирт ва ацетонда эрийди. Фторсиликатларни термик парчалаб олинади. SiF_4 — гексафторсиликат кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ва анерганик фторидлар олишда хомашшәдір.

Гексафторсиликат кислота SiF_4 гидролизидан ҳосил бұлади. Бу кислота эркін қолда турғанда HF билан SiF_4 га парчаланади. Сувли эритмасида барқарор, икки негизли күчли кислоталардан ҳисобланади ($0,1\text{N}$ эритманинг диссоциланиш даражасы 76,0 % га тең).



Гексафторсиликат кислотанинг анчагина тузлары (фторсиликатлар) маълум. Буларнинг күплари сувда яхши эрийди, фақат натрий, қалий, рубидий, цезий ва барий фторсиликатлари кам эрийди.

Гексафторсиликат кислота ва унинг баъзи бирикмалари дезинфекциялаш ишларидан ёғоч консерванти сифатида, шиша тайёрлашда, тупроқларни мустаҳкамловчи реагент сифатида ва бошқа соҳаларда құлланилади.

Кремний карбид (карборунд) SiC — қаттық, қийин эрийдиган модда. Унинг кристалл панжараси олмосникига үшшашибдір. Кремний карбид электр печларда кремний диоксидни углерод билан юқори температурада қыздыриб олинади:



У кислород иштирокида эритилген ишқорлар билан тез реакцияга киришади. 600°C дан ошганда хлор билан реакцияга киришади, 1300°C дан юқорида эса гидролизланади.

Унинг қаттиқлиги олмосникига яқинлашади. Қарборунд ярим үтказгич ҳоссага эга. Тоза қарборунд эса электр токини яхши үтказади.

Абразив материал сифатида электр печларда, матрицалар тайёрлашда, үтга чидамли буюмлар ишлаб чиқаришда, диод ва фотодиодларда кенг құлланилади.

Кремний ва унинг бирикмаларининг қўлланилиши. Улар техникада пўлат ва рангли металлар саноатида легирловчи қушимча материаллар сифатида кенг ишлатилади. Тоза кремний электротехника ва электроникада диодлар, транзиисторлар, юқори волытли тирнкторлар фотоўзгарткичлар сифатида қўлланилади. Қотишмалар тайёрлашда ҳам кремний хизматидан фойдаланилади.

Шиша толалар, ситаллар, чинни, цемент керамика буюмлар ва бошқа юзлаб хил материаллар дунёда йилига млн тонналаб ишлаб чиқарилади. Алюмосиликатлар, кремний оксидлари, цеолитлар ва бошқа ўнлаб хил мураккаб таркибли бирикмалар тури саноат реакцияларида катализатор бўлиб хизмат қилмоқда. Кремнийорганик бирикмалардан сув ости кабелларида, химиявий реакторларни ҳайдовчи насос ва трубалар тайёрлашда, сунъий қон томирлари ва клапанлар ясашда кенг фойдаланилаётганлиги маълум. Кремний карбид бургулаш ишлари, станоксозлик, ойнасозлик, дурадгорлик ва бошқа соҳаларда ишлатилмоқда.

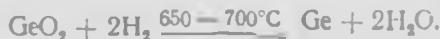
Кремнийнинг кўп бирикмалари минерал ҳомашёдир. Улар йилига млн тонналаб қазиб олинмоқда ва қўлланилмоқда. Бўёқлар, пигмент ва бошқа шу каби маҳсулотлар ҳам халқ хўжалигидаги кенг ишлатилади. Тарихий обидаларимиздаги архитектура деталлари, бўёқларни минг йиллар давомида ўзгартмай сақлаб келаётган глазур қопламалари ҳам кремний бирикмалари асосида тайёрланган.

13-Б О Б. ГЕРМАНИЙ, ҚАЛАЙ, ҚУРҒОШИН

Элементларнинг умумий характеристикаси, табиатда учраши. Германийдан қўрғошинга ўтган сарни бу элементларнинг металлик хоссалари ортиб боради. Ушбу қонуният элементларнинг физик ва химиявий хоссаларида ҳам намоён бўлади. Германийнинг узи купроқ қўлланилади, бирикмалари эса унчалик кўп ишлатилмайди. Қалай ва қўрғошин бирикмаларидан бўлган SnCl_2 , $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SnO_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SnSO_4 , PbO , Pb_2O_4 , PbS , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ саноат аҳамиятнiga эга.

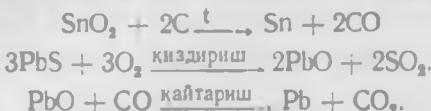
Германий ер қобигида $1.0 \cdot 10^{-4}\%$, қалай $4 \cdot 10^{-3}\%$, қўрғошин $1.0 \cdot 10^{-4}\%$ учрайди. Булар нисбатан кам тарқалган элементлардан хисобланади. Д. И. Менделеев германий элементи хоссаларини у ҳали очилмасданоқ айтиб берган эди (1871). Германий маъбаи сифатида унинг сульфиди — GeS , ва баъзи тошқўмирларнинг кутидан фойдаланилади. Қалай ва қўрғошингиннинг касситерит (қалайтош) — SnO_2 , галенит (қўрғошин ялтироги) — PbS , англезит — PbSO_4 , церуссит — PbCO_3 , ва крокоит — PbCrO_4 лари табиатда учрайди.

Олиниши. GeCl_4 ни гидролизлаб GeO_2 ҳосил қилинади, кейин у қурилтилади ва водород билан қайтарилади:



Германий концентрати водород хлорид билан оксидловчи иштирокида парчаланганда ҳам германий ҳосил бўлади. Тоза германий зоналаб эртиш йули билан (1000°C атрофида) вакуумда монокристалларни ўстириб ҳосил қилинади.

Қалай билан қўроғшин олишда аввал табиий рудалар флотация усули билан бойитилади. Сўнгра металлар қўйидаги реакциялар ёрдамида ажратиб олинади:



Кўп миқдордаги қалай ишлатилиб бўлган консерва банкаларини хлор билан қайта ишлаб олинади.

Хоссалари. Германий металл ялтироқлигига эга мурт модда. Қалай билан қўроғшин эса осон суюқланувчан юмшоқ металлардир. Қўроғшин зангори бўлиб товланади, қалай оқ ва кулранг бўлади. Оқ ранги қалай олмос каби тузилишга эга, кулранг қалай эса $13,2^{\circ}\text{C}$ дан пастда барқарор бўлиб, ярим ўтказгичлик хоссасини намоён қиласди. Кулранг қалай оқ ранглигидан фарқ қилиб қаттиқ ва мўртдир. Қалайнинг учинчи шакли 161°C дан юқорида мавжуд бўлади. Суюқлантирилган қалай совутилаётганда металлнинг силлиқ юзаси маълум бир пайтда хираклашиб қолиши унинг шакл ўзгаришига хос белгисидир. Озгина миқдордаги кулранг қалай оқ рангли металл устига қўйиб қўйилганча тезда унинг ҳаммаси кулранг кукун ҳолдаги қалайга айланниб қолади. Бу ҳодисани илгари «қалай вабоси» дейишган. Бу ерда озгина миқдордаги кулранг қалай кристалл «хамиртуруш»лик ролини ўйнайди. Қалай идишларнинг кукунга айланниб қолниши ҳаммани ҳайратда қолдирарди.

Элемент атомларининг электрон қобиқлари асосий ҳолатда қўйидаги конфигурацияга эга бўлади:



Ушбу элементларнинг $+4$ га тенг юқори оксидланиш даражасига эга бўлиши химиявий боғлар вужудга келишида ташки қаватдаги барча электронларнинг иштирок этаётганлигини билдиради.

Ge^{+2} кучли қайтарувчи бўлса, Pb^{+4} кучли сксидловчи. PbI_4 ёки PbBr_4 каби биринкамалар бўлмайди. PbCl_4 — жуда ҳам бекарор биринка. Pb^{+4} нинг оксидловчилик хусусиятининг юқорилиги қўроғшин аккумулятори ишида яққел намоён бўлади.



Бу ерда қўроғшин анод, қўроғшин диоксид катод бўлиб хизмат қиласди. Оксидловчи бўлмаган кислоталар билан германий реакцияга киришмайди, қалай ва қўроғшин эса реакцияга киришади, бунда водород ажралиб чиқади. Германий, қалай ва қўроғшин оддий шаронтда оксидловчилар йўқлигига ишқор эритмалари

билан реакцияга киришмайды. Аммо шу пайтда реакцион мұхитта бироз H_2O_2 киритилса, уларнинг эриб комплексларга айланғанлигини аниқлаш мүмкін. Бунда қуйидагилар ҳосил бўлади:



Бирикмалари. Германий, қалай ва қўрошин водород билан бирикмайды. Элементлар гидридлари билвосита йўллар билан олинади. **Германоводород** (герман) қўйидаги реакция ёрдамида олинади:



GeH_4 — газ, $-88.5^{\circ}C$ да суюқланади, $-165^{\circ}C$ да қотади. Ge_2H_6 ва Ge_3H_8 суюқликлардан иборат бўлиб, полимер ҳолдаги германий гидридлари: $(GeH)_x$ ва $(Ge_2H_x)_x$ лар ҳам маълум.

Қалай гидрид SnH_4 газдан иборат бўлиб, бекарор модда. Қўрошин гидрид жуда бекарор бўлганлиги сабабли уни эркин ҳолда олиб бўлмайди.

Оксидлари GeO_2 , SnO_2 ва PbO_2 турли йўллар билан ҳосил қилинади. Дастребки иккى оксид элементларни кислород билан оксидлаб олинади. Қўрошин диоксиди — PoO_2 , қўрошин ацетат ёки сурик (Pb_2O_4) дан турли реагентлар ёрдамида синтез қилинади.

PbO_2 — кора жигарранг кукун бўлиб, кучли оксидловчилар қаторига киради. У H_2S билан реакцияга киритилганда ёниб кетади, натижада PbS ва $PbSO_4$ аралашмаси ҳосил бўлади. Po_2O_4 сувсиз сирка кислота билан реакцияга киритилганда қўрошин диацетат — $Po(CH_3COO)_2$ ва тетраацетат — $Po(CH_3COO)_4$ ҳосил бўлади.

Германий (қалай, қўрошин) оксид ишқорлар билан реакцияга киришиб, гидроксогерманат (гидрокостаннат, гидроксплюмбат) ҳосил қиласди: $GeO_2 + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Ge(OH)_6]$

Бу элементларнинг оксидларига мос келдиган кучсиз германий, қалай ва қўрошин кислоталари маълум. Оксидларда доимо боғланган сув молекулалари бўлгани учун ($EO_2 \cdot xH_2O$), буларни бир вақтнинг ўзида кислоталар деб ҳисоблаш ҳам мүмкін. Одатда, $GeO_2 \cdot xH_2O$ ни германий кислотаси, $PbO_2 \cdot xH_2O$ ни эса қўрошин диоксиди деб белгилаш қабул қилинган. $SnO_2 \cdot xH_2O$ учун α ва β шакллар мавзум. $\alpha\text{-}SnO_2 \cdot xH_2O$ ишқор ва кислоталарда эрйиди, $\beta\text{-}SnO_2 \cdot xH_2O$ эса уларда эримайди. Маълум вақт ўтиши билан α -кислота зарралар агрегатланиши ҳисобига β -кислотага ўтади (кислота қолдиги эскиради).

Германий ва қалай галогенидлари оддий моддаларнинг ўзаро таъсиридан олинади. $GeCl_4$ билан $SnCl_4$ — оддий шароитда суюқликлар бўлиб, сувли эртмаларида гидролизланади. $SnCl_4$ гидролизида кўп ядроли гидрокомплекслар ҳосил бўлади. Сувсиз $SnCl_4$ ҳавода парчаланиш ҳисобига тутунланади ва кристаллогидрат $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ҳосил қиласди. Эркин орбиталарга эга бўлган $SnCl_4$ Льюис кислотаси бўлиб, аддуктлар ҳосил қиласди. $GeCl_4$ бирикмаси $GeCl_4$ дан олинади. $SnCl_4$ билан $PbCl_2$ лар металл ёки унинг оксидини қайнок HCl да эритиш йўли билан олинади. $SnCl_4$ кучли қайтарувчи бўлиб, олтин ва симони ажратишида, $SnCl_4$ олишда, ацидокомплекслар ҳосил қилишда ишлатилиди.

Германий гидроксид $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ва қалай гидроксид $\text{Sn}(\text{OH})_4$ амфотер гидроксидлар, аммо уларда кислотали хоссалар равшан намоён булади. $\text{Ge}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ва $\text{Pb}(\text{OH})_2$ — амфотер моддалар булиб, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ да асосли хоссаси күчлироқ намоён булади.

Германий, қалай ва құрғошин сульфидлар ёки дисульфидлар элементларнинг олтингугурт билан түғридан-түғри бирикнишидан ёки галогенли бирикмаларга H_2S таъсириш йўли билан олинади:



GeS_2 — оқ, SnS_2 — сарық рангли модда. Майда қалай, олтингугурт ва аммоний хлоридни құшиб қыздырыш натижасыда ҳосил булган бирикма «бронза» бүёғи тайёрлашда ишлатилади. Құрғошин дисульфид аммоний тиостаннат олишда хомашё ролини бажаради:



Бу реакциядан аналитик химияда Sn^{4+} ионини бошқа катионлардан ажратиш мақсадида фойдаланилади. Қалай моносульфид SnS концентранган HCl да ва бошқа оксидловчи кислоталарда эрийди. GeS — металл ялтироқликка эга, 615°C да эрийди, сувда эримайди. PbS — қора рангли модда, 1120°C да эрийди, ярим ўтказгич хоссага эга. У водород пероксид билан реакцияга киришиб, оқ рангли құрғошин сульфат ҳосил қиласади:



Ушбу реакциядан қадимий амалий санъат асарларини реставрация қилинча фойдаланилади. SnSO_4 — эрувчан модда булиб, кенг құлланылади.

IV группанинг бosh группачаси элементларидан углерод билан кремний металлмаслар, қалай билан құрғошин типик металлардан ҳисобланади. Булар орасида булган германий соф металл, аммо у амфотер хоссаларга эга. Қаторда германий, қалай ва құрғошин икки валентли бирикмаларининг барқарорлыги Ge дан Pb га қарағанда ортиб бориши маълум. Умуман олганда, икки валентли құрғошин бирикмалари күпроқ учрайди ва барқарор булади. Тўрт валентли құрғошин бирикмалари кучсиз кислота хоссаларига, икки валентли бирикмалари эса асос хоссаларига эгалиги ҳам бу борада роль ўйнайди. Шундай қилиб, германийдан құрғошинга томон элементлар атомларининг радиуси катталаша боради, бу эса металлмас хоссаларининг камайиб, металлик хоссаларининг кучайишига олиб келади. Бу қонуният элементларнинг физик хоссаларида ҳам, химиявий хоссаларда ҳам ўз аксини топади.

Ишлатилиши. Германий ярим ўтказгич материал, диодлар, транзистор, термо- ва фоторезисторларда, қотишмалар тайёрлашда, линзалар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Германатлар ва германий — органик бирикмалар турли соҳаларда кенг қўлланылади.

Қалай күпгина қотншмалар — латунь, бронза, баббит, оқ тунука ва шу каби материаллар тайёрлашда уларга құшилады. Электролизда, металлургияда, газларни тозалашда, фольга тайёрлашда, трубалар, бадий буюмлар, шиша идиш — товоқтар ишлаб чиқаришда ва бошқа қатор соҳаларда кенг құлланилады.

Құрғошин электр кабеллар тайёрлашда, химиявий аппараттарнан қоплашда, ионлаштирувчи нурлардан сақловчи мосламалар ишлаб чиқаришда, нашриётларда ва аккумуляторлар саноатида кенг құлланилады. Пигментлар (сурик Pb_3O_4 , хром сарифи $PbCrO_4$ ва бошқалар) тайёрлашда, оптик шиша ва биллур ишлаб чиқаришда, ярим үтказгичлар саноатида, ядро техникасида ҳамда бошқа соҳаларда құрғошин ва унинг бирикмаларидан кенг фойдаланилады. Құрғошиннинг органик бирикмалари (органоплюмбатлар) ҳам маълум. Құрғошин йилига 2 млн т атрофида ишлаб чиқарилады.

14-БОБ. АЗОТ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Д. И. Менделеев даврий системасининг бешинчи группаси асосий группачаси элементларининг хоссалари кескин үзгариши билан харakterланады. Масалан, азот барқарор газ бўлса, фосфор қаттиқ ҳолдаги металлмаслардан ҳисобланади. Висмут эса металлдир. Асосий группача элементларида азотдан висмутга ўтган сари нисбий электрманфийлик бирмунча камайиб боради. Элементлар сиртқи қавзидиги беш электронини (s^2p^3) берганда оксидланиш дарежаси +5, элементлар билан ковалент боғланганда уч валентли вуз уч электрон бириктириб олганда эса оксидланиш даражаси —3 га тенг бўләди. Бошқача қилиб айтганда, бу элементларнинг ўз бирикмаларидағи оксидланиш даражаси +5 дан —3 га қадар үзгаради. Азотдан фосфорга ўтилганда уларнинг +5 га тенг оксидланиш даражага эга бўлган бирикмаларнинг мустаҳкамлиги ортиши ва аксинча фосфордан висмутга ўтган сари +5 га тенг оксидланиш даражасига эга бўлган бирикмаларнинг мустаҳкамлиги камайиши тажрибаларда исботланган.

Буни уларнинг оксидлари, $N_2O_5 \rightarrow P_2O_5 \rightarrow As_2O_5 \rightarrow Sb_2O_5 \rightarrow Bi_2O_5$ қаторида, кислотали хоссаларнинг сусайиб, асосин хоссаларнинг кучайиб бориши ҳам тасдиқлайди.

14. 1. АЗОТ.

Азот, N — атом массаси 14,0067, электрон конфигурацияси K— $2s^2 \cdot 2p^3$. Табиатда икки барқарор изотоп ^{14}N ва ^{15}N лар сифатида тарқалган. Бу элемент 1772 йили Д. Резерфорд томонидан очилган бўлиб, икки йилдан кейин А. Лавуаззе унга «азот» номини берган. Азотнинг асосий қисми атмосферада (массаси буйича 75,6%) эркин ҳолатда бўлиб, бирикмалар, минераллар таркибида ва тирик организмларда учрайди. Унинг молекуласи икки атомдан тузилган, N_2 — 196°C да суюқла-

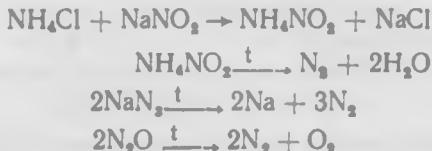
нади ва — 210°C да қотади. Ўзи рангиз ва ҳиссиз газ, суюқ ҳаводан фракцион ҳайдаш (ректификация) йўли билан ажратиб олинади. Одатдаги шароитда химиявий инерт ҳисобланади (фақат литий билан биринади). Юқори температурада (400 — 500°C) ишқорий ва ишқорий-ер металлар билан нитридлар ҳосил қиласди, платина иштироқида кислород билан, 27 — 34 МПа га тенг босимда водород билан реакцияга киришади. Электр разряди таъсирида бор, титан, магний ёки кальций нитридлари парчаланганда ҳосил бўлувчи актив азот кислород ҳамда водород билан, олтингугурт, фосфор буғи ва баъзи металлар билан шигдатли реакцияга киришади.

Атмосферада бўладиган кучли электр разрядлари таъсирида (чақмоқ таққандаги) азот билан кислород бирикади:



Бу реакция чақмоқ чаққандаги ажралган иссиқлик ва ҳавонинг ионланиши таъсирида N_2 молекулалари узилиши туфайли боради. Молекулар яхдаги азот (N_2)дан таркибида азот бор бирикма ҳосил булишини ўз ичига оловчи ушбу оддий реакция азотни боғлашгага (фиксациялашга) мисол бўла олади. Саноатда азотни боғлашнинг дастлабки мисоли Габер усули (аммиак олиш) ҳисобланади. Боғланган азот тупроқ унумдорлигини сақлаш билап боғлиқ бўлганлиги учун ҳам аҳамиятлидир.

Лабораторияда азотни қўйидаги реакциялар ёрдамида олиш мумкин:



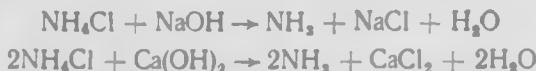
Электрманфийлиги жиҳатдан азот фтор билан кислороддан кейинда туради, шу сабабли азот атоми кислород ва фтор атомлари орасидаги боғларда мусбат қутбланган бўлади. Хлор, бром ва баъзи бошқа элементлар билан ҳосил қиласган бирикмаларда қутбланмаган ковалент боғга яқин бўлади. Бошқа элементлар билан бириккандаги азот манфий қутбланади.

Азотнинг кўпгина бирикмалари саноат миёсида ишлаб чиқарилади ва халқ хўжалигининг турли соҳаларида қўлланади.

Бирикмалари. Азот водород билан қатор бирикмалар ҳосил қиласди. Булардан муҳими аммиак NH_3 ҳисобланади:



Лабораторияда аммиак одатда аммоний хлоридга ишқор таъсир этириб олинади:



Аммиак саноатда пўлат колонкаларда 450°C 30 МПа босимда синтез қилинади. Реакцияда ғовак темир катализатор бўлиб хизмат қиласди. Реакция учун зарур бўлган азот-водород аралашма-

си табиий газни конверсия қилиб олинади. «Чирчикэлектрохим-пром» бирлашмасыда аммиак шу йүл билан олинади.

Нормал шароитта газ ҳолатдаги 1 л аммиак массаси 0,77 граммга тенг. Аммиак — 33,4°C да суюқланади, —77,8°C да қотади. Сувда яхши эрийди: бир ҳажм сув 700 ҳажм аммиакни эритади. Концентранган эритмасыда массаси бүйича 25% аммиак бўлади. Бу эритма нашатир (новшадил) спирт деб ҳам атади.

Суюқ аммиакда унинг молекулалари водород боғлари ҳисобига ассоциланади. Суюқ аммиак яхши эритма бўлиб, унда қатор актив металлар (ишқорий, ишқорий-ер металлари, Al, Eu ва бошқалар) эрийди. Металларнинг аммиакдаги суюлтирилган эритмалари зангори рангга, концентранган эритмалари металл ялатироқликка ва рангига кўра бронзани эслатади. Аммиакда эриган металл аста-секин амид бирикмага ўтади:



Металламмиак эритмалари электр токини ўтказади, унда металл атомлари мусбат ионлар ва электронларга парчаланади, булар аммиак молекулалари томонидан солватланади. Боғланмаган («сузувчан») электронларга эга металламмиак эритмалари кучли қайтарувчилардан ҳисобланади. Аммиакда азотнинг оксидтаниш дарајаси — 3 га тенг бўлганлиги учун аммиак қатор реакцияларда қайтарувчи бўлади.

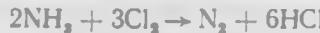
У кислородда оч-кўкиш ранг ҳосил қилиб ёнади.



Аммиак ҳавода ёнмайди, платина катализатори иштирокида эса азот (II)- оксидгача оксидланади:



Аммиак хлор билан реакцияга киришади:



Аммиак асосида амидлар (NH_2^-), имидлар (NH^{+2}) ва нитридлар (N^{+3}) сливанди. Булар одатда қаттиқ моддалар бўлиб, сув билан реакцияга киришганда яна аммиак ва металларнинг гидроксидлари ҳосил бўлади. Баъзи нитридларда (BN , Si_2N_4 ва бошқалар) химиявий боғланиш ковалент боғланишга яқинлашади d ва f -элементлар нитридлари карбидларга үхшайди. Бундай нитридлар қийин эрийдиган, қаттиқ ва химиявий жиҳатдан инерт бўлади.

Аммиакнинг галогенли ҳосилалари маълум. Аммиакда учала водороди галогенларга гўлмашган бирикмалар (бундан NF_3 мустасно) портлаш билан азот ва галогенларга ажralадиган Ҷекарор моддалардир. Азот фторид — NF_3 , рангиз газ, оддий шароитда сув билан реакцияга киришмайди, қиздирилганда водород билан водород фторид ҳосил қиласди.

Хлорамин — NH_2Cl , фторамин — NH_2F , хлоримин — NHCl_2 , ва фторимин — NHF_2 лар мавжуд. Хлораминлар оқартгич, де-

зинфекцияловчи воситалар ва заҳарли моддаларни дегазациялашда құлланылади.

Аммиакнинг сувдаги эритмаси аммоңий гидроксид деб атади. У күчсиз асослар хоссасында әз. Аммиак эритмасыннан ишқорий реакциясы күчсиз асос NH_4OH молекулаларининг диссоциланиш натижасы сифатыда изохланади:



Аммиакнинг 18°C даги диссоциланиш константасы қуидаги:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1.75 \cdot 10^{-5}.$$

Аммиакнинг сув билан ұзаро таъсирида аммиак молекулаларининг озарқ қисмі сұвдан протон бириктириб олади, натижада аммоний катиони — NH_4^+ ва гидроксид-ион ҳосил болади. Аммоний катионида тұртта ковалент бөлгелеш бор, улардан бигтаси донор-акцепторлы механизм бүйінша ҳосил болған:



Күпгина аммоний тузлари маълум, улар аммиак билан кислоталарнинг ұзаро таъсиридан ҳосил болади. Таркибида NH_4^+ иони болған бу тузлар асосан жаттық моддалардан иборат болади. Учувчан кислоталар тузлары қыздырылғанда газ ҳолга үтиб парчаланади, соғыттылғанда яна бирикади. Бунда аммоний хлорид мисолида күриш мүмкін:



Таркибіде оксидлаш хусусияти кучлироқ болған аниони бор аммоний тузларининг парчаланиши қайтмас реакциядир. Бунга сабаб шуки, бундай тузлар қыздырылғанда оксидланиш-қайтарылыш реакциясы рой беріб, аммоний иони оксидланади, анион эса қайтарылади. Бунда аммоний нитрид ёки аммоний нитратнинг парчаланишы мисол бұла олади:



Аммиакнинг электрон донорлық хусусияттунь лиганд таркибига ки-
рувчи күпгина комплекс бирикмаларда куриш мүмкін.

Аммиак ва уннан бирикмалары кенг құлланылади. Уннан сувли эритмаси еаноатда, қышлоқ хұжалигыда, медицина ва турмушда құлланылади. Уннан асосий қисмі минерал үғитлар, бирикмалар олишда ишлатылади. Соғыттылғанда аммиакдан кенг фойдаланылади. Аммоний сульфат — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, аммоний, нитрат — NH_4NO_3 мұхым үғитлар сифатыда кенг құлланылади. Аммоний хлорид — NH_4Cl бұяш ишларыда, өйткі өзінде үшлаб чиқарылады. Гальваник элементларда, құрғошин ва қалай билан уланадыган металлар юзасини тозалашда ишлатылади.

Суюқ аммиак үгітіннан афзалліги шундаки, уннан таркибіда азот күп. Бундай үғитлар Республикасынан химия корхоналарыда

(Навоийдаги «Азот» ишлаб чиқарыш бирлашмаси ва бошқа корхоналарда) күплаб ишлаб чиқарылмоқда ва пахта далаларида құлланилмоқда.

Гидразин. Гидроксиламин. Азидоводород. Аммиакнинг водородлы бирикмаларидан бўлган гидразин — N_2H_4 рангиз суюқлик бўлиб, $113,5^{\circ}C$ да қайнайди.



Унинг тузилиш формуласидан азот атомларида булинмаган электрон жуфтлари борлиги кўриниб турибди. Бу гидразинни биректириб олиш реакцияларига мойиллигидан дарак беради. Гидразин сувда яхши эрийди, турли иисбатларда аралашади. Сувдаги эритмасида кучсиз асос хоссаларини намоён қиласи, кислоталар билан донор-акцептор механизм бўйича реакцияга киришиб, битта ёки иккита водород ионини биректиради, натижада иккаки тузлар (гидразоний хлоридлари — $N_2H_4 \cdot HCl$ ва $N_2H_4 \cdot 2HCl$) ни ҳосил қиласи. Гидразин натрий гипохлорит билан аммиакнинг ўзаро таъсиредан олинади. Гидразин сув молекуласини биректириб гидрат — $N_2H_4 \cdot H_2O$ ҳосил қиласи. Гидразингидрат суюқлик, $52^{\circ}C$ да суюқланади, $119^{\circ}C$ да қайнайди, кучсиз асос хоссалига эга.

Гидразин ва унинг ҳосилалари қайтарувчи ҳисобланади. Ҳаво атмосферасида ёки кислородда ёнгандан кўп иссиқлик ажралиб чикади, шунинг учун у ракета двигателлари ёнилғисининг таркибий қисми сифатида ишлатилади. Гидразин ва унинг бирикмалари заҳарли моддалар қаторига киради.

Гидроксиламин — NH_2OH молекуласида азот атоми булинмаган электрон жуфтига эга:



Гидроксиламин $33^{\circ}C$ да суюқланадиган рангиз кристалл бўлиб, сувда яхши эрийди, кислоталар билан реакцияга киришиб тузлар беради. У аммиакка ӯшаш биректириб олиш реакцияларига киришади. Гидроксиламинда азотнинг оксидланиш дарајаси — 1 га тенг. Шунинг учун у бир йўла қайтарувчи ва оксидловчи хоссаларини намоён қила олади.

Гидроксиламин нитрат кислотадан электролиз йўли билан олинади:



Гидроксиламин ва униш ҳосилалари кўпроқ қайтарувчи сифатида маълум. Гидроксиламин сўксиллар олишда ва карбонил бирикмаларни титрсметрик аниқлашда реагент сифатида қўлланилгади.

Азидоводород, азид кислота (азсимид) HN_3 , нитрат кислота Силан гидразиннинг сувли эритмасидан олинади:



Азидоводород $36^{\circ}C$ да қайнавчи, $-80^{\circ}C$ да қотадиган ўтқир ҳидро рангиз суюқлик. У кучсиз кислота бўлиб, саноатда натрийли тузидан

фойдаланилади. Азидоводород сувли эритмада H^+ ва N_3^- ионларига диссоциланади. N_3^- аниони чизиқли тузилишга эга булиб, унинг электрон тузилишини қўйидагича ифодалаш мумкин:



Азидоводороднинг ўзи ва тузлари бўлган азидлар ҳам тез портлайдиган моддалардан ҳисобланади. Қўргесчин азид $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ портловчи моддалар учун детонатор сифатида ишлатилади. Азидоводород билан кучли водород хлорид аралашмасидан олтин ёки платинани эритиш мақсадида фойдаланилади.

Азот оксидлари. Азот электроманфийлиги жиҳатдан фақат фтор билан кислороддан кейинда туриши маълум. Унинг оксид ва оксианионларидағи оксидланиш даражаси +1 дан +5 га боради. Азотнинг олтита оксиди маълум булиб, булар қўйидагилардир:



Азот оксидлари газ, суюқлик ва кристалл ҳолда учрайди, рангсиз ёки қўнғир рангга эга. Азот гипоксиди — N_2O ёқимли ҳидга эга, уни хушнуд қилувчи газ деб ҳам аталади. Водород аммиак, углерод (II)-оксид ва органик бирикмалар Силан портлашга мойил аралашмалар ҳосил қиласди. Уни аммоний нитрат — NH_4NO_3 , ни термик парчалаш йўли билан олинади:



N_2O — ҳозирги вақтда медицинада, аэрозол ва кўпик ҳосил қилувчи моддалар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Азот (II)-оксид (монооксид) NO сувда ёмон эрувчи рангсиз ва заҳарли газ (асабни бузади). Лабораторияда уни суюлтирилган нитрат кислотани мис ёки темир иштирокида қайтариб слинади. Азот (II)-оксид кислород билан реакцияга киришиб, азот IV-оксидга айланади:



Азот (II)-оксид нитрат кислота ишлаб чиқаришда оралиқ модда булиб хизмат қиласди. Азот (IV)-оксид — NO_2 қўнғир рангли газ, заҳарли, ҳиди кишини бўғади. Паст температурада ўзидан-ўзи димерига ўтади:



N_2O_4 — шарситга қараб суюқ ва қаттиқ ҳолда ҳам булиши мумкин. Азот диоксид моноксидни платина катализатори иштирокида ғоксидлаб ёки сғир металлар нитратларини термик парчалаб слинади. Нитрат кислота олишда хомашё, сусқ ракета ёнилғиси учун оксидловчи сиғартида нефть маҳсулотларидан олтингугуртни ажратишида ва органик бирикмаларни каталиттик оксидлашда ишлатилади.

Нитрит кислота HNO_2 . Суюлтирилган эритма ҳолида мавжуд була олади. Туз ва эфирлари нитритлар деяйлади. Уни нитритларнинг сувдаги эритмасига кислота таъсир эттириш йўли Силан олинади. Кучсиз кислота, бекарор, парчалангандা нитрат кислота, азот оксид ва

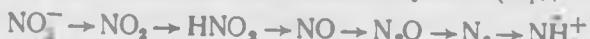
сув ҳосил қиласи. Ишқорий металлар нитритлари нитратларни (C_2Fe иштирокида) қиздириб олинади:



HNO_3 нитрат кислотагача оксидланиши ва азот оксидгача қайтарилиши мумкин.

Нитрат кислота HNO_3 . Рангсиз суюқлик, сувдан 1,5 баравар оғир, $86,0^\circ\text{C}$ да қайнайды. Сув билан аралашади, азеотроп ва кристалл-гидратлар ҳосил қиласи. Кучли оксидловчи, бошқа моддаларни оксидлаганда азотнинг оксидланиш даражаси $+4, +3, +2, +1$ ва -3 гача ўзгаради.

Буни қуйидаги схема орқали ифодалаш мумкин (нордон эритмада):



Нитрат кислота аммиакни ҳаво кислороди ёрдамида 750° да оксидлаб олинади. Уни диазот тетраоксиддан қуйидаги реакция орқали олиш усулини нитрат кислотанинг бевосита синтези дейиллади:



СССРда 97 — 98%, 58 — 60% ва 47% ли (массаси бўйича) нитрат кислоталар ишлаб чиқарилади.

Нитрат кислотанинг маълум оксидланиш даражагача қайтарилиши унинг концентрациясига ва қайтарувчи модданинг активлигига боғлиқ булиши кўп тажрибаларда кўрилган. Унда қўроғин ва қалай эриганда NO_2 ажралади, кумуш эртилса NO билан NO_3^- нинг аралашмаси ҳосил бўлади. Суюлтирилган нитрат кислота мис билан темирга таъсир эттирилганда NO гази ажралади. Кислотага Zn таъсир эттирилганда концентрацияга қараб $\text{N}_2\text{O}, \text{N}_2$ ва NH_3 ҳосил бўлади. Нитрат кислота, олтингугурт, фосфор ва углерод билан ўзаро таъсир этиб, сульфат кислота, фосфат кислота ва карбонат ангидрид ҳосил қиласи.

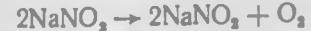
Нитрат кислота пластик массалар саноатида, дори-дармонлар ишлаб чиқаришда, бўёқчиликда, портловчи моддалар, азотли ва комплекс ўғитлар тайёрлашда кенг қўлланилади.

Нитрат кислота кўп металларни ўзида эртиш хусусиятига эгалиги туфайли ундан саноат миқёсида фойдаланилади. Сульфат кислота билан аралашмаси нитратловчи аралашма сифатида ишлатилади.

Бир ҳажм нитрат кислотанинг уч ҳажм хлорид кислота билан аралашмаси «зар сувин» деб юритилади. У ўзида олтин, платина ва бошқа металларни эритади. Аналитик химияда оксидловчи сифатида қўлланилади.

Нитрат кислота тузлари бўлган нитратлар асосан оқ ранги кристаллар бўлиб, сувда яхши эрийди. Натрий, калий, кальций, барий ва аммоний нитратлар селитралар деб ҳам аталади. Нитратлар металларга, оксидлар, гидроксидлар ва баъзи тузларга HNO_3 билан таъсир этиб олинади. Нитратлар юқори температура таъсирида парчаланади. Кумуш группачаси элементлари нитратлари қиздирилганда парчаланмай суюқланиш хоссасига эга. Ак-

тив металлар нитратлари парчаланганда нитритларга айланади:



Азот оксигалогенилардан бўлган нитрозилхлорид — NOCl қизғиши сариқ рангли газ бўлиб, -61°C дан пастда қизил қон рангли кристаллар ҳосил қиласи. Нитрозилхлорид сув таъсирида нитрит кислота ва HCl га парчаланади:



Нитрозилперхлорат қуйидаги усул билан олинади:



Нордон нитрозилсульфат (нитрозилсульфат кислота) ҳам N_2O_3 га сульфат кислота таъсир эттириб олинади.

Нитрилхлорид NO_2Cl бекарор модда бўлиб, бир оз иситилганда азот диоксид билан хлорга парчаланади. Нитрозилфторид — NOF ва нитрилфторид — NO_2F лар ҳам маълум. Азот оксигалогенидлари баъзи синтезларда қўлланилади.

Азот бирикмаларининг қўлланилиши. Азот аммиак олишда, советиш аппаратларида, химиявий ва металлургия жараёнларида инерт мұхит сифатида, электр лампалари ҳамда газ термометрларида қўлланилади. Таркибида азот бўлган хилма-хил минерал ўғитлардан қишлоқ ҳўжалигида кенг фойдаланилади. Азот бирикмаларидан бўлган нитрат кислотанинг йилига 50 млн тоннадан ортиқ ишлаб чиқарилиши унинг нақадар катта аҳамияти борлигига далил бўла олади. Азот ва унинг бирикмалари қишлоқ ҳўжалиги учун зарурдир.

Илига ердан олинадиган экин ҳисобига ҳар гектардан 0,8—250 килограммгача азот тупроқдан йўқолади. Унинг ўрни минерал ўғитлар ҳисобига тўлдириб борилади. Ҳаводаги электр разряди пайтида азот билан кислороддан азот оксидлари ҳосил бўлади. Улар қор ва ёмғир сувларида эриб, ҳар гектар ери 15 кг азот бирикмалари билан бойитади. Тупроқда бўладиган бактериялар ҳам ер қувватини боғланган азот билан кучайтиради. Бундай бактерияларнинг маълум турлари атмосфера азотини ўзлаштириб, ҳар гектар ерда 150 килограммгача боғланган азот йиға олади.

Таркибида азот бўлган гетероциклик бирикмалар ўнлаб хилдори-дармонлар, юқори молекулали бирикма (полимер)лар, ўсимликларни ҳимоя қилувчи ва металлар коррозиясига қарши ишлатилувчи воситалар тайёрлашда кенг қўлланилади.

14. 2. ФОСФОР

Фосфор Р — атом массаси 30,9737, электрон конфигурацияси $KL 3s^2 \cdot 3p^3$. Табиатда фосфор ягона изотопи ^{31}P ҳолида учрайди. Фосфор ўз бирикмаларида — 3 дан + 5 га қадар оксидланиш даражасига эта бўлади. Электр манғирилиги азотга нисбатан пастлиги туфайли фосфор кўпроқ мусбат оксидланганлик ҳолатида учрайди.

Фосфор 1669 йили Х. Бранд томонидан очилган. Ер қобиғидаги миқдори (масса бүйіча) $9.3 \cdot 10^{-2} \%$. Табиатда асосан фосфат минераллари — апатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3$, (F, Cl) ва фосфоритлар — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3$, (OH, CO_3) сифатыда учрайди. Үнинг аллотропик модификациялари маълум. Оқ фосфор (α - ва β - шакллари бор) қаттиқ ва суюқ ҳолатда P_4 таркиби тетраэдр шаклдаги молекулалар ҳосил қиласи.



Фосфор атомлари орасидаги бөг узунлиги 0,221 нм га, валент бурчаклари 60° га тенг.

Оқ фосфор җавода 44°C да ўзидан-ўзи алангаланиб кетади. У жуда заҳарли. Қиздирганда платина билан реакцияга киришади. Җаво кислороди, S ва металлар билан бевосита бирикади. Оқ фосфор CS_2 да эрийди.

Җавосиз жойда 400°C да 1 соат давомида қиздирилган оқ фосфор қизил фосфорға ўтади. Қизил фосфор алангаланимайди, у бирмунча заҳарсиз ҳисобланади. Қизил фосфор занжирсимон тузилишга эга:



Қизил фосфорнинг зичлиги $2,4 \text{ g/cm}^3$, углерод сульфид CS_2 да эримайди.

Қора фосфор оқ фосфорни $220 - 370^\circ\text{C}$ да юқори босим остида саккиз кун давомида қиздириш орқали олинади. Зичлиги $2,7 \text{ g/cm}^3$, CS_2 да эримайди, электр токини ўтказади.

Фосфор саноат миқёсида кальций фосфатни SiO_2 иштироқида кокс билан қайтариб олинади:



Фосфорнинг водородли бирикмалари. Фосфин ва үнинг хоссалари. Булар фосфор гидриллари деб ҳам юритилади. Фосфин — PH_3 (газ), дифосфин — P_2H_4 (суюқлик), P_2H_6 ёки $\text{P}_{12}\text{H}_{10}$ (қаттиқ моддалар) шулар жумласига киради. Фосфин ёқимсиз ҳидга эга булиб, сувда, CS_2 да, бензол, эфир ва циклогексанолда эрийди. Кучли қайтарувчилардан ҳисобланади. Қизитилганда парчаланаади, 100°C дан юқорида җавода алангаланиб кетади. Фосфиннинг кислород билан аралашмаси портлайди. Фосфинни дастлаб Ж. Жандр қуйидаги реакция ёрдамида олган:



Фосфинни кальций ёки злюминий фосфиддан ҳам олса бўлади.

Фосфиннинг сувдаги эритмалари ўзига хос хусусиятларга эга. Уларда кислота ва асос хоссалари борлиги сезилмайди. Аммо

фосфин кучли кислоталар билан фосфоний тузларини ҳосил қила олади:



Фосфин тоза фосфор олиш мақсадида ҳамда фосфорорганик бирикмалар синтезида ишлатилади. Фосфиннинг ҳосилаларидан бўлган фосфиналкиленлар, фосфинатлар, фосфинитлар, фосфиноксидлар ва фосфитлар турли соҳаларда қўлланилади.

Фосфоний бирикмалари. Умумий формуласи: R_3P^+X^- ($\text{R} = \text{H}$, алкил, арил; $X^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OH}, \text{OR}^-$) бўлган кристаллар. Қутбли эритмаларда эрийди. Фосфоний тузлари, бирламчи ва иккиласми фосфоний бирикмалари уларнинг оддий вакиллари ҳисобланади. Булар осон гидролизланади ва қиздирилганда диссоциланади. Тұртламчи фосфоний бирикмалари барқарор бўлиб, гидроксидлари асос хоссаларига эга. Қиздирилганда учламчи фосфинлар оксидини беради:



Фосфоний литийорганик бирикмалар билан бирикканда илдида ҳосил бўлади.

Фосфоний тузлари фосфиннинг ҳосилаларига алкил (арил) галогенидлар таъсир эттириб ёки фосфорнинг галогенидлари (PR_5) га Гринъяр реактиви қўшиб олинади.

Тұртламчи фосфоний бирикмалари экстрагент, эмульгатор ва фотопреагентлар сифатида қўлланилади.

Металларнинг фосфидлари улар нисбий электр мусбатлиги юқори бўлган элементларнинг фосфор билан бирикмалари бўлиб, $600-1200^\circ\text{C}$ да вакуумда ёки инерт атмосферада олинади.

Ишқорий ва ишқорий-ер металлар фосфидлари осон гидролизланади ва кислоталар билан реакцияга киришади. d -элементлар оиласига мансуб кўпгина элементлар фосфидлари 2000°C дан юқорида эрийдиган бирикмалар бўлиб сувда әримайды, кислоталар таъсирига берилмайди.

Фосфидлар ярим ўтказгич материаллар сифатида ва металларни оксидланишдан сақтайтириб ҳимоя қопламалари тайёрлашда ишлатилади.

Фосфорнинг кислородли бирикмалари. Фосфорнинг P_2O_3 (димери), P_4O_6 ва P_2O_5 (димери P_4H_{10}) каби оксидлари бор. Буларда фосфорнинг оксидланиш даражаси $+3$ ва $+5$ га тенг. Суббоксиди P_2O_4 ҳам маълум.

Фосфор (V)-оксид P_2O_5 (P_4H_{10}) кучсиз уч негизли фосфат кислота H_3PO_4 нинг ангидриди бўлиб, сувни шиддатли бириктириб олишга мойил бўлади. Шунинг учун ҳам у сувсизлантирувчи восита сифатида ишлатилади. Фосфор (III)-оксид P_2O_3 (P_4O_6) эса кучсиз уч асосли фосфит кислота H_3PO_3 нинг ангидриди ҳисобланади. P_2O_5 —қорсикон масса бўлиб, 420°C да суюқланади уни қуруқ ҳавода фосфорни ёндириш йўлни билан олинади. Газ ва суюқликларни қуритишда, органик ва анер-

ганик синтезларда конденсацияловчи агент, изобутилен синтезида катализатор ва фосфат шишалар олишда қүшимча сифатида ишлатылади. Фосфор оксидлари кислоталар олиш учун хомаше бўлиб ҳисобланади. P_2O_5 бир молекула сув билан метафосфат кислота — HPO_3 , икки молекула сув билан пирофосфат кислота — $H_4P_2O_7$ ва уч молекула сув билан бирикканда эса ортофосфат кислота — H_3PO_4 ҳосил бўлади. Булар ичда муҳим ортофосфат кислота ҳисобланади. Фосфат кислота 42°C да суюқланадиган ва ҳавода буғланувчи қаттиқ модда. Саноатда ишлаб чиқариладиган фосфат кислота қовушқоқ суюқлик бўлади. У табий фосфоритни H_2SO_4 да эритиш йўли билан олинади. Фосфат кислотани буғ ҳолатдаги фосфорни сув иштирокида катализитик оксидлаш йўли билан олиш ҳам мумкин.

Ортофосфат кислота тузлари фосфатлар дейилади. Буларга KH_2PO_4 (калий дигидрофосфат), K_2HPO_4 (калий гидрофосфат) ва K_3PO_4 (калий фосфат) мисол бўлади. Пирофосфатлар ($Na_4P_2O_7$, $B_2P_2O_7$ ва бошқалар) ҳам маълум, Фосфат кислота ва унинг тузлари синтетик юувучи воситалар ва фосфорли ўғитлар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

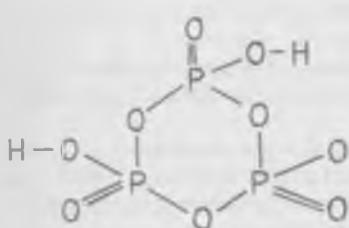
Фосфит ва фосфат кислоталар қиздирилганда конденсация реакцияларига киришувчи ўзига хос хусусиятларидан ҳисобланади. Бу кислоталарнинг икки, уч ёки ундан ортиқ молекулалари бири-киб, йирикроқ молекулалар ҳосил қилганда сув ажралиб чиқади.



Конденсация давом эттирилганда эмпирик формуласи HPO_3 , бўлган фосфатлар ҳосил бўлади:



Ана шундай кислоталардан бўлган триметафосфат кислота (HPO_3)₃ циклик тузилишга эга:



Фосфор галогенидлари.
Булар қаторига PF_3 , PF_5 , PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , PBr_5 ва PI_3 лар киради. $P - X$ (X — галоген) да боғларнинг қутбланганлиги қуйидаги қаторда ортади

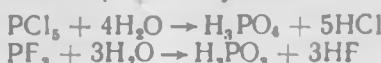
$P - F > P - Cl > P - Br > P - I$.
Бу қатор фосфор билан галогенлар орасидаги электроманфийлик фарқига мос келади.

Фосфор уч фторид PF_3 , қуйидаги реакция ёрдамида олинади



PF_5 элементлардан тўғридан-тўғри олинishi ёки CaF_2' ни P_4H_{10} билан қиздириб синтез қилиниши мумкин. PCl_3 оқ ёки қизил фосфорга хлор таъсир эттириб олинади. Бошқа галогенлари ҳам шу йўл билан ҳосил қилиниши мумкин.

Фосфор галогенидлари сув билан гидролизланади. Сув мүл бүлганды реакция маҳсулотлари сифатида фосфорнинг кислородли кислоталари ва водород галогенидлар ҳосил бўлади.



Юқоридаги реакциялардан лабораторияда сувни камроқ ишлатиб галогенводород олиш мақсадида фойдаланилади. Фосфор галогенидларин спиртлар ва карбон кислоталарни галогенлашда ва металлар коррозиясига қарши курашда ишлатилади.

Фосфор окси хлорид (фосфор хлороксид, хлорли фосфорил) POCl_3 , $107,2^\circ\text{C}$ да қайнайди. У хлороформда, углерод (IV)-хлорид ва бензольда эрийди. PCl_5 ни кислород билан $20 - 50^\circ\text{C}$ да оксидлаб ёки PCl_5 ни сув етишмаган ҳолда гидролизлаб олинади. У трибутилфосфат олишда ва баъзи реакцияларда катализатор сифатида ишлатилади.

Фосфор окситрифтормид POF_3 газ ҳолатдаги модда бўлиб, сув билан гидролизланади. POCl_3 ёки P_2O_5 га фтор таъсир эттириб олинади. Спирт, ацетон углерод (IV)-хлоридда яхши эрийди. Фторфосфат кислоталар ва фторфосфатлар олишда оралиқ модда ҳисобланади.

Фосфор ва унинг бирикмаларининг ишлатилиши. Фосфор фосфат кислоталар олишда, соатсозликда, металл қотишмалари тайёрлашда ва гугурт саноатида кенг қўлланилади. Унинг ўнлаб хил бирикмалари минерал ва микроўғитлар ишлаб чиқарышда, полимерлар саноатида ишлатилади. Консерва ва гўшт саноатида ишлаб чиқарилувчи балиқ ва гўшт фосфорга бой маҳсулотлардан ҳисобланади.

Фосфор ва унинг бирикмалари биологик системаларда катта роль ўйнайди. Фосфор РНК ва ДНКдаги фосфат группалари таркибида киради, у оқсил синтези ва насл информасиясини сақлашда иштирок этади. У биологик ҳужайраларда энергия запасини яратувчи аденоцитрифосфат молекулалари таркибида киради. Равшанки, таркибида фосфор бирикмалари бор моддалар биохимиявий процессларда катта роль ўйнайди.

14.3. МИШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ

Элементларнинг умумий характеристикаси. Табиатда учраши. Инсониятга илгаридан маълум бўлган бу элементларнинг хоссаларида ўзига хос хусусиятлар билан бир қаторда кўп яқинликлар бор.

Мишъяк ўз бирикмаларида кўпроқ — 3, + 3, + 5, сурьма + 3 ва + 5, висмут эса + 3 оксидланганлик даражасини намоён қиласди. Элементларнинг муҳим бирикмалари арсин — AsH_3 , галлий арсенид — $-\text{GaAs}$, арсин оксид — As_2O_3 , хлориди — AsCl_3 , олтингурутли бирикмаси — As_2S_3 , стибин хлоридлари SbCl_3 , SbCl_5 , олтингурутли бирикмаси — Sb_2S_3 , оксиди Sb_2O_5 , комплекс бирикмаси — $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, висмут оксиди — Bi_2O_3 , нитрати — $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ аҳамиятлидир.

Ер қобигида мишъяк $1,7 \cdot 10^{-4}\%$, сурьма $5,10^{-6}\%$ ва висмут $2 \cdot 10^{-5}\%$ ни ташкил этади. Табиатда мишъяк асосан металлар ёки олтингу-

гурт билан биргаликда учрайди. Эркин ҳолда кам булади. Суръма эса эркин ҳолда ва олтингугурт билан бирикмаси сифатида учрайди. Висмут табиатда нисбатан кам тарқалган булиб, висмут охраси — Bi_2O_3 (бисмит) ва висмут ялтироғи — Bi_2S_3 , сифатида учрайди. Мишъякниң минералларидан арсенопирит — FeAsS , реальгар — As_4S_4 ва аурипигмент — As_2S_3 , лар маълум. Суръманинг сульфиди булган антимонит — Sb_2S_3 (суръма ялтироғи) ҳам табиатда тарқалган.

Мишъяк ва унинг бирикмалари кучли заҳарли моддалардан ҳисобланади. Стибин — SbH_3 , ҳам шундай заҳарли бирикмалардан биридир.

Олининиши ва хоссалари. Мишъяк арсенопирит — FeAsS ни юқори температурада парчалаб олинади.

Суръма антимонитни темир билан қиздириш орқали ҳосил қилинади:



Кўмир билан қайтарилиган оксидларидан ҳам ўз навбатида мицъяк билан суръма ажратиб олинади. Висмут эса висмутнит (Bi_2S_3) ни оксидлаб ёки висмут (III)-оксидни (Bi_2O_3) ни қайтариб (углерод билан) олинади. Висмутнинг асосий қисми қурғошин ва мис олишда қоладиган саноат чиқинидларидан ажратиб олинади.

Мишъяк билан суръманинг ҳам фосфор каби аллотропик ўзгаришлари маълум. Юқори температурагача қиздирилган элементлар буғлари тез совитилганда иккала элемент юмшоқроқ сарриқ рангли металлмас хоссаларга эга бўлган қаттиқ моддаларга айланади. Буғ ҳолатида элементлар ҳам оқ фосфор каби тетраэдрик молекулалар As_4 ва Sb_4 га эга бўлади:



Булар иситилганда ёки нур таъсир этнлганда кулранг ҳолдаги металл хоссани атомлардан тузилган қаватларга эга бўлади. Висмут буғ ҳолида Bi_2 тузилишда ҳам бўлади. Висмут кўпроқ оқ-қизғиши рангли металл хоссани элементdir. Мицъяк билан суръма мўрт, висмутники эса нисбатан камроқ бўлади. Висмутнинг суюқ ҳолатдаги зичлиги қаттиқ ҳолатдаги зичлигидан ортиқ бўлади.

Асосий ҳолатда элементларнинг ташқи электрон қобиқлари конфигурацияси қўйидагича бўлади:



Оддий шаронтда ҳавода мицъяк секин оксидланади, қаттиқ қиздирилганда ёниб, оқ рангли оксид — As_2O_3 га айланади. Мицъяк сувда эримайди. Юқори температурада мицъяк кўпгина элементлар билан түғридан-тўғри бирикади:



Мишъяк одатдаги шароитда концентранттан HNO_3 , H_2SO_4 билан қыздырылганда зар суви ва ишқор эритмалари билан реакцияга кирнешди.

Сурьма одатдаги шароитта галогенлар (F бүштеден мустасно) билан, қыздырылганда кислород, концентранттан H_2SO_4 , HNO_3 , ва зар суви билан реакцияга киришади:



Висмут одатдаги шароитта сув ва кислород билан реакцияга киришмайди, қыздырылганда галоген ва халькогенлар, концентранттан H_2SO_4 ва HNO_3 билан реакцияга киришади. У ишқорий, ишқорий-ер ва нодир металлар билан реакцияга киришиб висмутидлар ҳосил қиласы.

Мишъякнинг металлар билан ҳосил қилган бирикмалари арсенидлар дейилади. Булар юқори температурада эрийдиган зич моддалар булиб, баъзилари гидролизланади. Оксидловчилар таъсирида арсенитларга айланади. Арсенидлар элементларни вакуумда ёки инерт атмосферада қыздыриш билан ҳосил қилинади. Стибидлар (антимонидлар) суръманнинг металлар билан бирикмаси булиб, кристалл тузилишга эга. Ишқорий металларнинг стибидлари сув билан парчаланди. Концентранттан кислоталар ва зар суви ҳам стибидларга таъсир қиласы.

Арсенидлар билан стибидлар ярим ўтказгичлик хоссасига эга. Улар қуёш батареяларида, инфрақизил — детекторларда, Холл датчиклари, туннель диодлари, нур диодлари, транзисторлар ва лазер установкаларида қўлланади.

Бирикмалари ва уларнинг хоссалари. Мишъяк, суръма ва висмут водород билан тўғридан-тўғри реакцияга киришмайди. Арсин AsH_3 , ва стибин SbH_3 , қўлансанда ҳидро газ булиб, сувда эримайди, тез парчаланади ва ута заҳарли. Висмутин BiH_3 , эса стибинга қараганда ҳам бекарордир. Булар элементларнинг турли бирикмаларини актив металлар билан қайтариш орқали олинниб «кузгу» ҳосил қиласы.

Мишъяк, суръма ва висмут оксидлари (As_2O_3) тегишлича элементларнинг кислород билан реакциясидан ҳосил бўладиган кристаллардан иборат. Буғ ҳолдаги As_2O_3 ва Sb_2O_3 лар димер молекулалар As_4O_6 ва Sb_4O_6 шаклида бўлади.

Мишъяк аигидрид As_2O_3 маргумуш номи билди ҳам маълум. Сувда эрийди, бунда арсенит кислота ҳосил бўлади. As_2O_3 амфотер хоссаларга эгалиги сабабли ҳам кислота, ҳам ишқорлар билан реакцияга киришиб, тузлар ҳосил қиласы. Sb_2O_3 ва Bi_2O_3 лар сувда эримайди. Гидроксидлари $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ва $\text{Bi}(\text{OH})_3$, Sb ва Bi тузлари эритмасига ишқорлар таъсир эттириб олинади.

Мишъяк гидроксид As_2O_3 , ни сувда эритиб олинади:



Мишъяк гидроксиди ҳам амфотер хоссаларини намоён қилса-да кислоталик хоссалари устуноқ туради. $\text{Bi}(\text{OH})_3$ асос хоссаларига эга. У концентранттан ишқор эритмаларида жуда оз эрийди, ишқорий мухитда қалай бирикмалари $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ни металлгача қайтаради.

Оқ рангли гидратланган оксид модда $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ ни KOH билан кирилганда калийнинг гексагидроксостибиати $K [Sb(OH)_6]$ ҳосил бўлади.

Мишъяк ва суръма кислоталари нитрат ва фосфат кислоталарига қараганда кучсиз ҳисобланади. Масалан, $HAsO_4^-(K = 6 \cdot 10^{-10})$ эритмасида мувоззнат чапга сурилган бўлади:



H_3AsO_4 кислота фосфит кислота H_3PO_4 дан фарқли ўлароқ As — H бўғига эга эмас, тузилиши $As(OH)_3$ дир. Арсенит кислота ва унинг тузлари кучли қайтарувчилардан ҳисобланади.

Арсенит кислота H_3AsO_4 ўртача кучли, аммо фосфат кислотадан кучсизроқ. Уч негизли бу кислотанинг ионланиш константаси

$$K_1 = 5 \cdot 10^{-3}, K_2 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ ва } K_3 = 6 \cdot 10^{-10} (25^\circ C).$$

Метафосфат ва пирофосфат кислоталар каби мишъякнинг ҳам мета ва пирокислоталари $HAsO_4$, $H_4As_2O_7$ мавжуд. H_3SbO_6 ёки $Sb(OH)_6$ — антимонит кислота ёки стибий (III)-гидроксид дейилиб, оқ аморф моддадан иборатdir. У амфотер хоссаларга эга. Суръманинг пироантимонит кислота $H_4Sb_2O_7$ си ҳам мавжуд. H_3SbO_6 , H_5SbO_9 во $H_4Sb_2O_7$, лар кучсиз кислоталардан ҳисобланади.

Ҳали эркин ҳолда ажратиб олинмаган висмут кислотанинг тузлари мавжуд бўлиб, улар висмутатлар номи билан аталади. Буларга $KBiO_3$, $NaBiO_3$, $AgBiO_3$ мисол бўла олади. Висмутатлар кучли оксидловчилардан ҳисобланади. Арсенатлар эса фосфатларга ўҳшайди. Мишъяк (III), суръма (III) ва висмут (III) нинг галогенли бирикмалари юқори температурада қайновчи суюқлик ёки кристалл моддалардир. Улар элементларнинг бирикишидан ёки бошқа бирикмаларидан ҳосил қилинади: $AsCl_3$, AsJ_3 , AsF_3 , $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbJ_3 , $BiCl_3$, $BiBr_3$, BiJ_3 ва BiF_3 лар реакцияларда катализатор, аналитик реактив, ярим ўтказгич бирикмалар синтези, керамик буюмлар хомашёсига қўшимча сифатида, газмоларни бўяшда ва бошқа соҳаларда қўлланилади.

Пентагалогенидлардан фақат AsF_5 , $SbCl_5$ ва BiF_5 лар маълум. Буларнинг бъязиларн гидролизланади. Пентагалогенидлар галогенловчи агент бўлиб реакцияларда катализатор, тоза As, Sb ва Bi ларни олишда хомашё бўлиб хизмат қиласди.

Антимонил тузлари умумий формуласи $(SbO)_nX$ бўлиб, бу ерда $X = Cl^-$, SO_4^{2-} , NO_3^- дир. Sb^{+3} тузларига $Sb_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$; $Sb(NO_3)_3$; $SbPO_4$ ва Sb_2S_3 киради. Калий антимонил тартрат $K_2[Sb(C_6H_5O_6)_2] \cdot 3H_2O$ кристалл модда бўлиб, сувда эрийди, медицинада «қустирадиган тош» сифатида маълум.

Висмутил тузларни $(BiO)_nX$ (бу ерда $X = F^-$, Cl^- , Br^- , J^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-}) сувда эримайди. $BiOClO_4$ — сувда эрийди. Висмутил карбонатнинг гемигидрати $(BiO)_2 \cdot CO_3 \cdot H_2O$ кристалл бўлиб, сув ва спиртда эримайди. У водород хлорид ва нитрат кислота таъсирида парчаланади. Сода ёки $(NH_4)_2CO_3$ билан висмут тузлари эритмаларининг реакцияси натижасида олинади. Бу туз сил ва ошқозон касалликларни даволашда қўлланилади.

Элемент бирикмаларининг олтингугурт билан ўзаро таъсиридан As_3S_3 , As_4S_4 , As_2S_4 , As_2S_5 , Sb_2S_5 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 каби қатор сульфидлар ҳосил бўлади. Мишъяк сульфидлари сариқ, суръманники зарғалдоқ ва висмутники кора бўлганилиги туфайли уларни бир-биридан осон фарқ қилиш мумкин. Аморф ҳолдаги зарғалдоқ Sb_2S , шаклга ўтади. Корга рангли суръма сульфиди Sb ва S лар бириккандада ҳам ҳосил бўлади.

Юқорида формуласи келтирилган сульфидлар сувда ва оксидловчи бўлмаган кислоталарда эримайди, чуноичи As_2S_3 концентрланган нитрат кислотада эриш реакцияси қўйидагича боради:



Мишъякнинг As_2S_3 ва As_2S_5 ҳамда, суръманинг Sb_2S_3 каби сульфид бирикмалари бошқа сульфидлардан фарқ қилиб, аммоний сульфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ёритмасида эрийди, бунда тиокислоталарнинг $(\text{NH}_4)_2\text{AsS}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{AsS}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SbS}_3$ каби тузлари ҳосил бўлади. Бу реакциядан анализларда мишъяк ва суръмани бошқа элементлардан ажратиб олиш мақсадида фойдаланилади. Тиокислота тузларининг нордон ёритмасидан эркин тиокислоталар ажралади. Булар тегишли металлар сульфидлари билан H_2S га осон парчаланади.

Ишлатилиши. Мишъяк қотишималар ва ярим ўтказгич материаллар таркибиغا киради. Мишъяк бирикмалари маҳсус шишалар ишлаб чиқаришда, чарм-мўйна буюмларни консервалашда, ёғоч антисептиги, физиологик актив ва заҳарли моддалар тайёрлашда ишлатилилади.

Суръма ҳам кўпинча қотишималар таркибиغا киради. У ярим ўтказгичлар техникасида ишлатилади. Қўрошин аккумулятори пластинкалар тайёрлашда суръма ва мишъякдан фойдаланилади. Суръма бирикмалари пигмент, бўёқ, глазурь ва эмаль ишлаб чиқаришда ишлатилади. Суръма сульфид ва сульфид (V)-пиroteхникида ишлатиладиган қотишималарга қўшилади.

Висмут турли қотишималар, шу жумладан енгил суюқланадиган Вуд қотишимаси таркибиغا киради. Бундай қотишималардан пластмасса буюмлари ва абразив материаллар учун қолиллар тайёрланади. Термоэлектрик генераторларда ва ядро реакторларида висмутдан фойдаланилади. Висмут титанат оптик модулятор ва акустик тузаткичларда ишлатилади. Висмут молибден катализаторларидан саноатда борадиган реакцияларда фойдаланилади. Висмуталлар бир қанча элементларни фотометрик ва экстракцион-фотометрик усул билан аниқлашда ишлатилади. Висмут бирикмаларидан медицинада, қишлоқ хўжалиги, косметика ва шу каби бошқа кўпгина соҳаларда фойдаланилади.

15-Б ОБ. ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ VI ГРУППА АСОСИЙ ГРУППАЧАСИ ЭЛЭМЕНТЛАРИ

Умумий характеристикаси. Даврий системанинг олтинчи группаси асосий группача элементларига кислород O, олтингугурт S, селен Se, теллур Te ва полоний Po киради. Бу элементлар атом-

ларининг ташқи электрон қаватларида $s^2 p^4$ электронлар мавжуд. Шунинг учун (кислороддан бошқа) бу элементлар валентликлари — 2 дан +6 гача ўзгарили. Кислород атомининг ташқи электрон қаватида олтига электрони бўлишига қарамасдан, у ҳар доим бошқа атомлардан иккита электрон қабул қилиб, оксидланиш даражаси манфий иккига тенг бўлади. Чунки кислород атомининг ионланиш потенциали катта қийматга эга бўлгани учун атомда электронлар жуда мустаҳкам жойлашган. Шунинг учун кислород атомидан электрон тортиб оладиган элемент фақат фтор атомидир. S, Se, Te, Po элементлари эса Коссел назариясига осон ўз ташқи электрон қаватларидаги электронлар сонини саккизга етказиш учун бошқа элементлардан иккита электрон қабул қилиб манфий зарядланади. Бундан ташқари бу элементлар ташқи қаватда жойлашган олтига электронини йўқотиб мусбат зарядга эга бўлади. Олтинчи группа асосий групчача элементларининг металлмаслик хоссалари, группа бўйича юқоридан пастга қараб камайиб боради. Шунинг учун кислород ва олtingугурт кучли металлмаслик хоссасини, селен ва теллур эса металл ва металлмаслик хоссасини, полоний эса кучли металлик хоссасини намоён қилади.

15.1. КИСЛОРОД

Кислород атоми $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^4$ электрон формулага эга. Кислород та-биатда эркин ва химиявий бирикма ҳолида учрайди. Унинг учта ^{14}O , ^{16}O , ^{17}O ; ^{18}O , ^{19}O , ^{20}O барқарор изотоплари маълум. Бундан ташқари сунъий равишда ҳосил қилинган ^{14}O , ^{16}O , ^{18}O , беқарор изотоплари ҳам бор. Кислород эркин ҳолда ҳағонинг таркибида 20,9 % учрайди. Химиявий бирикма ҳолида сув ва Ер қобиғидаги кўпгина моддалар таркибида учрайди.

Олиниши. Кислородни биринчи бўлиб бир-бирларига боғлиқ бўлмаган ҳолда Шил ва Пристлилар олишга мудаффақ бўлганлар. Шил биринчи марта селитраларни термик парчалаб кислород олган. Пристли эса пиролюзитга концентранган сульфат кислота таъсир эттириб кислород олишга эришган. Кислород лабораторияда бертолле тузини ва интратларни термик парчалаб олинади. Бундан ташқари лаборатория шароитида сувни, ишқорларни электролиз қилиб ҳам кислород олинади.

Ҳозирги вақтда техникада кислород Линде усулида суюқ ҳавони фракциялаб ва сувни электролиз қилиш усули билан олинади. Сувни электролиз қилиш натижасида катодда водород, анодда эса кислород ажralиб чиқади.

Хоссалари. Кислород газ ҳолатда рангсиз, мазасиз, ҳидролиз модда. Унинг молекуласи икки атомдан тузилган. Суюқ ва қаттиқ ҳолатда кислород оч ҳаво ранг, парамагнит хоссасини намоён қилиб, электр токини ўтказмайди.

Қаттиқ ҳолатда кислород гексагонал кристалл тузилишга эга. Жуда тез совитиш натижасида кристалл структураси ўзгариб, янги фазага ўтади. Молекула ҳолатдаги кислородда Полинг назариясига асосан, иккита электрон жуфти ҳисобига вужудга келади.

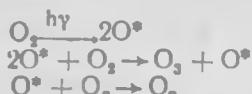
ган иккиламчи боғланишга эга бўлмасдан, иккита уч электронли боғланиши билан ўралган битта оддий боғланиш мавжуддир. Шу нуқтаи назардан O_2 молекуласининг тузилишини қўйнагича ифодалаш мумкин: $[O \ddot{\cdots} O]$. Кислороднинг ўзига хос хоссаларидан бири элементлар билан бирикма ҳосил қилишида ёруғлик ва иссиқлик ажralиб чиқаришидир. Кислород оддий шаронтда пассив модда, лекин қиздирилганда ва катализаторлар иштирокида деярли барча элементлар билан бирика олади. Элементларнинг кислородли бирикмаларини оксидлар деб аталади. Элементлар кислородли бирикмаларнинг асосли хоссалари Д. И. Менделеев элементлар даврий системасида давр бўйича чапдан ўнга қараб сусайиб, кислотали хоссалари ортиб боради. Чунки элементлар билан кислород бирикиши натижасида химиявий боғланиш табиати ҳам ўзгариб боради. Агар кислород билан элемент орасида ион боғланиш вужудга келса бирикмалар асос хоссасига, ион-ковалент боғланиш вужудга келса, бирикмалар амфотер хоссага, ковалент боғланиш вужудга келса, бирикмалар кислотали хоссага эга бўладилар:



Асосли оксидлар сувда эриб ишқорлар, кислотали оксидлар сувда эриб кислоталар ҳосил қиласи. Амфотер оксидлар сувда ёмон, лекин кислоталарда ва ишқорларда яхши эрийди. Кислороднинг элементлар билан ҳосил қилган бошқа бирикмаларини, ҳар қайси элементнинг умумий хоссаларини ўрганишда батафсил тушунтириб берилади. Кислороднинг аллотропик шаклларидан бири озонидир.

Озон. 1785 йилда ван Марум электр машиналари ишлаётган вақтда ёқимсиз ҳид пайдо бўлганини пайқади. Кейинчалик 1840 йилда Шёнбайн суюлтирилган сульфат кислотани электролиз қилиш натижасида ажralиб чиқсан ёқимсиз ҳидли газ озон эканлигини аниқлади. Озон сўзи грекча «ҳидли» сўзидан олинган. Озон нам оқ фосфорнинг ҳавода оксидланишида, кислородга бой бўлган перманганат ва бихромат бирикмаларининг концентрланган сульфат кислотада парчаланишида ҳам ҳосил бўлади. Бундан ташқари озон фторга сув таъсирида ва ҳаво таркибидағи кислородга ультрабинафша нурлари таъсир эттирилганда ҳам ҳосил бўлади.

Кислороддан озон ҳосил бўлиш занжир реакцияси қўйидаги схема бўйича боради:



Техникада озон маҳсус озонаторларда олинади.

Озоннинг молекуляр тузилишини қўйнагича тушунтириш мумкин. Озон молекуласидаги марказий кислород атоми sp^2 -гибридланган ҳо-

латда бұлади. Марказий атомнинг икки sp^2 - гибридланган орбитали иккита σ_{bo} орбиталь ҳосил қилинша иштирок этади. Учинчи гибридланган sp^3 - орбиталь бүлинмаган электрон жуфтига эга бұлади. Марказий атомнинг $2p$ - орбитали четдаги атомларнинг $2p$ - орбиталлари билан $\pi_{bo,p}$ - орбиталь ҳосил қилинша иштирок этади. Қолған электронлар эса бұшастирувчи орбиталларға жойлашады. Олтта боғловчи электронлар ҳисобига боғланиш тартиби 1,5 га теңг бұлади. Шунинг учун озон молекуласи структура формуласини қуидаги изохлаш мүмкін.



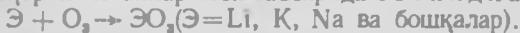
Одатдаги шароитта озон ҳаво ранг тусли газ. Кислородта нисбатан молекуляр массаси, қутбланувчанлиги ва қутловчилеги катта бұлғани учун қайнаш температурасы ҳам юқори. Суюқ ҳолатда озон түқ ҳаво ранг, қаттық ҳолатда түқ бинафша рангли кристалл мөддә. Озон молекуласи бир мүнча бекарор, юқори концентрацияда портлаб парчаланади. Озоннинг оксидловчилек хосаси кислородникига қараганда кучли. Шунинг учун одатдаги шароитта күпгина химиявий пассив элементларни оксидлайдайды:



Озонні аниқлаш учун калий йодид әртмасидан фойдаланиш мүмкін:



Ишқориј металлар озон таъсирида о з о н и д л а р ҳосил қиласы.



Озонидлар мусбат зарядланган металл ва манфий зарядланган O_2^- ионидан ташкил топған қизил рангли мөддәлардир.

Озон кучли оксидловчи бұлғани учун ичимлик сувларни тозалашда, ҳавони дезинфекция қилиш ва органик мөддәларни синтез қилинша ишлатылады.

Сув H_2O кислороднинг водород билан ҳосил қиласы асосий бирикмаси ҳисобланади. Сув таркибиде массаси жиҳатдан 11,19% водород ва 88,81% кислород бор. Сув табиатда ҳеч қачон тоза ҳолда учрамайды. Сув таркибиде ҳар доим күпгина мөддәлар эриган бұлади. Дарё ва булоқ сувларнда асосан кальций ва магний бикарбонатлар эриган бўлиб, сув «қаттиқлигини» ташкил этади. Баъзи ҳолларда сувда тог жинслари таркибига киравчы мөддәлар эриган бұлади. Сувда темир, марганец, азот, кислород, карбонат ангидрид, водород сульфид ва бошқа мөддәлар эриган бўлса, бундай сувни минерал сувлар дейилади. Табиий сувлар ичиде энг тоза сув ёмғир, қор, күл сувлари ҳисобланади. Бундан ташқари сув күпгина химиявий мөддәлар таркибиде ҳам учрайди.

Бундай сувлар қуидагилардан иборат:

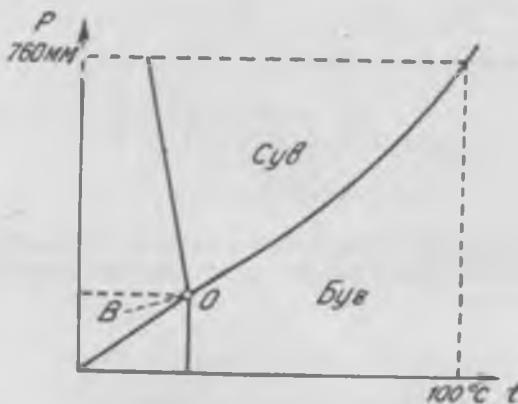
1. Гигроскопик сув — бундай сувлар химиявий мөддәлар юзасига абсорбцион күч ҳисобига жойлашган бұлади. Бундай сувларни йўқотиш учун катта энергия талаб қилмайды.

2. Кристализацион сув — бундай сув химиявий моддалар таркибига водорол боғланиш ҳисобига ёки донор-акцептор боғланиш ҳисобига стехиометрик нисбатларда жойлашган бўлади. Бундай сувни ажратиб, чиқариб юбориш учун анчагина энергия сарфланади. Бундай бирималарга $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ мисол була олади.

3. Конституцион сув — химиявий моддалар билан жуда қаттиқ боғланган. Бундай сувларни ажратиш учун жуда катта энергия сарфланади ёки химиявий процесс вужудга келтириш керак. Бунга $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ лар мисол бўла олади.

Сувнинг физик хоссалари. Сув ҳидсиз, мазасиз, рангсиз модда. Уч хил: газ, суюқ, қаттиқ агрегат ҳолатда бўлади. Сувнинг $+4^\circ\text{C}$ даги зичлиги $1 \text{ г}/\text{см}^3$ га teng. Температурани 14°C дан ортиши ёки камайиши натижасида сувнинг зичлиги $1 \text{ г}/\text{см}^3$ дан кам қийматга эга бўлади. Бу ҳодиса сувнинг зичлик аномалияси дейилади. Тоза сувнинг солиштирма иссиқлик сифими ҳамма суюқ ва қаттиқ моддаларнидан катта бўлиб $1 \text{ ккал}/\text{г}$ ёки $4,18 \text{ кЖ}/\text{г}$ га teng. Демак, 1 г сувни 1°C иситиш учун бошқа моддаларни иситишда кетадиган иссиқликка қараганда кўпроқ иссиқлик талаб этилади. Бу сувнинг иссиқлик сифим аномалияси деб аталади.

Сув доим буғланиб туради. Сувнинг буғланиши натижасида вужудга келган босим буғ босим дейилади. Сувнинг буғ босими температура ортиши билан ортади. Сув берк идишда буғлатилса — молекулаларининг буғ фазасига ўтиши ва молекулаларининг буғ фазадан сув фазасига ўтиш процесслири вужудга келади. Бу икки процесс тенглашганда вужудга келган мувозанат динамик мувозанат дейилади. Суюқлик билан мувозанат ҳолатда бўлган буғнинг ўзгармас температурадаги босими, ўша суюқликнинг тўйинган буғ босими дейилади. Маълум температурада ва босимда сув бир агрегат ҳолатдан бошқа агрегат ҳолатга ўтиши мум-



15.1-расм. Сувнинг ҳолат диаграммаси.

кин, яъни муз \rightleftharpoons суюқ \rightleftharpoons бүг. Сув, бүг, муздан иборат мувозанат ҳолатдаги система гетероген система учун мисол бўла олади. Гетероген система қайси фазанинг мавжуд бўла олиш шароитини ҳолат диаграммаси орқали характерлаш мумкин. Бундай диаграмма тузиш учун сув, бүг, босимлари ва музнинг турли суюқланиш температураларини ўзгаришидан фойдаланилади (15.1-расм).

Бу диаграммадаги ОА чизигига тўғри келадиган босим ва температураларда сув ва бүг ўзаро мувозанатда бўлади. Бу чизидан юқорида ётувчи босим ва температураларда сув суюқ ҳолатда бўлади, пастки нуқталарга тўғри келадиган босим ва температураларда сув фақат бүг ҳолатдагина мавжуд бўла олади. ОВ чизигининг устидаги нуқталарга тўғри келадиган босим ва температураларда муз, бу чизигининг тагидаги нуқталарга тўғри келадиган босим ва температураларда бүг мавжуд бўлади. ОВ чизигига тўғри келадиган босим ва температураларда муз билан бүг мувозанатда бўлади. Икки чизик кесилган О нуқтада уч фаза ўзаро мувозанатда бўлади.

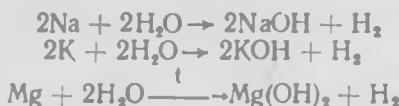
Сувнинг химиявий хоссалари. Сув молекулалари ҳосил бўлишида жуда катта миқдорда иссиқлик ажralиб чиқади. Шунинг учун сув молекуласи иссиққа чидамлнди. Сув газ ҳолидаги фтор билан одатдаги шароитда реакцияга киришади.



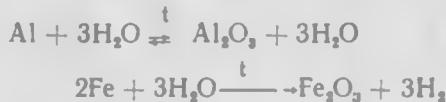
Хлор паст температурада сувда эрийди:



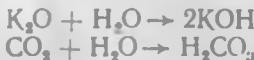
Сув турли шаронтларда ишқорий ва ишқорий-ер металлар билан реакцияга киришади.



Юқори температурада сув буғи бошқа металлар билан реакцияга киришади.



Сув кўпгина мураккаб моддалар билан реакцияга киришади. Асосли оксидлар билан бирнишиб ишқорлар, кислотали оксидлар билан бирнишиб кислоталар ҳосил қиласди.



Сув кўпгина тузлар билан реакцияга киришиши натижасида гидролиз процесси вужудга келиб кислоталар ёки асослар ҳосил бўйди.

лади. Сув күргина бирикмалар билан реакцияга киришишида ҳам оксидловчи, ҳам қайтарувчи вазифасини бажара олади.

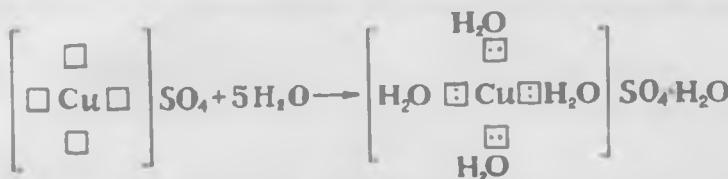


оксидловчи



қайтарувчи

Күргина химиявий моддалар ўзларидагы бир нечта сув молекулаларини бириктirган ҳолда мавжуд бўлади. Бундай моддалар кристаллгидратлар деб аталади. Кристаллгидратлар ҳосил бўлишида бир вақтнинг ўзида бир неча химиявий боғланиш мавжуд бўлади. Сув молекулалари химиявий моддалар билан донор-акцептор ва водород боғланиш натижасида бирикади:



Сувда жуда кўп тузлар гидролизланиб кислоталар ва асослар ҳосил қиласида. Сув қутбли модда бўлганлнги учун кўп моддаларни ўзида эрита олади.

Водород пероксид. Водород пероксид H_2O_2 ни 1818 йилда Тенар кашф этган. Водород пероксид атомар водородга молекуляр кислород таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади.



Агар бу процесс секинлик билан совитилса, ҳосил бўлган H_2O_2 тезда сувга ва кислородга ажralиб кетади. Шунинг учун водород ёниши натижасида ҳосил бўлган маҳсулотни тез совитилиб водород пероксид ҳосил қилинади. Водород алангасини муз сиртига юбориш натижасида ҳосил бўлган суюқлик таркибида водород пероксид ҳосил бўлишини кузатишимиш мумкин. Бундан ташқари нам кислородни 2000°C да қиздириш натижасида, нам кислород билан водород аралашмасидан электр заряди утказилганда, сувга ультрабинафша нурлари ёки озон таъсир эттирилганда ҳам водород пероксид ҳосил бўлади.

Олиниши. Илгарн саноатда водород пероксид, барий пероксид тузига кислота таъсир эттириб олинади.



Хозирги вақтда саноатда асосан персульфат кислота ёки унинг тузларнга сув таъсир эттириб олинади.



Хоссалари. Тоза водород пероксид қиёмсімон, рангсиз суюқлик. Одатдаги босимда қайнатыб бұлмайды, чунки осон парчаланып кетади. Шунинг учун водород пероксид паст босимда қайнатылади. Водород пероксид музлаганда игнасимон кристаллар ҳосил қиласы. Водород пероксиднің электрон формуласы $H : O : : O : H$. структура

түзилиши $H - O - O - H$ дір. Демек водород пероксидде водород атомлари — $O - O -$ күпприк орқали бирикады. Оптик усул билан водород пероксид структура түзилиши түғри өзіншілік бұлмасдан, балки $O - O$ боғланиш 95° бурчак остида эканлығы аниқланған. Водород пероксид структурасыда боғланишлар симметрик бұлмаганы учун, молекуласы кучли құтбланған. Водород пероксид молекулалари үзаро кучли водород боғланиш орқали мустаҳкам боғланған болады.

Ниҳоятда тоза қолда водород пероксид барқарор модда, лекин озгина башқа моддалар таъсирида осон парчаланады. Водород пероксид сувдаги эритмаларда қуйидеги ионларга диссоциланады.



Диссоциланганда H^+ ионлари ҳосил қылғаны учун күчсиз кислотадыр. Шунинг учун K_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2 каби түзларни ҳосил қила олади.



Водород пероксид оксидлаш ва қайтариш хоссаларига эга



оксидловчи

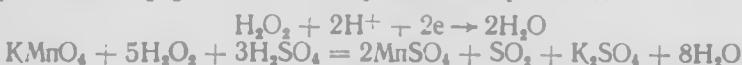


қайтарувчи

Бунда қуйидеги реакция тенгламалари мисол бұла олади:



бу реакцияда H_2O_2 оксидловчи сифатыда иштирок этады.



бу реакцияда H_2O_2 қайтарувчи сифатыда иштирок этады.



Лекин водород пероксидде оксидлаш хоссаси унинг қайтариш хоссасында қараганда кучли намоён болады.

Концентранган H_2O_2 эритмасини қоғозға, қипиқ ва башқа моддаларга таъсир эттирилса, улар үз-үзидан ёниб кетади.

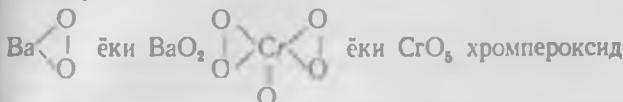
Водород пероксид медицинада дезинфекция мақсадларыда, тұқымачилук саноатыда, бүек олишда еңілгиларнинг ёнишини қучтайтиришда ишлатылады.

Пероксид бирикмалар. Молекулаларыда перокси бөг булған бирикмаларга пероксибирикмалар дейлады. Пероксибирикмаларни асосан водород пероксид ҳосилалари деб қараш мүмкін. Водород пероксид молекуласындағы водородни металлар екінші металлар билан алмаштириб пероксибирикмалар, екінші

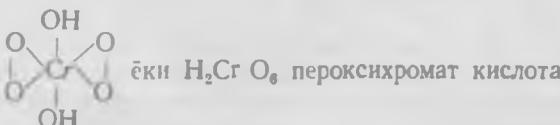
кислота қолдиги билан алмаштириб пероксикислоталар ҳосил қилинади.



Пероксибирикмаларнинг структура тузилишини қўйидагича ифодалаш мумкин:



Барий пероксид



Пероксибирикмалар кучли оксидловчи сифатида ишлатилади.

15.2. ОЛТИНГУГУРТ

Олтингугурт атомининг ташқи электрон қаватида s²p⁴ электронлар мавжуд. Олтингугуртнинг ташқи электрон қаватида кислородга ухшаб олтига электрони бўлишига қарамасдан, хоссалари билан кескин фарқ қиласди. Бунинг сабаби олтингугуртда 3d-орбиталлари мавжудлигидир. Шунинг учун олтингугуртнинг оксидланиш даражаси —2,0+2, ва +4 ва +6 бўла олади. Олтингугуртнинг тўртта S, S, S, S табиий ва иккита S, S сунъий ҳосил

32	33	34	36	31	37
16	16	16	16	16	16

қилинган радиоактив изотоплари маълум.

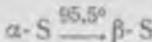
Табиатда учраши. Олтингугурт табиатда эркин ҳолда, сульфидлар: FeS₂, ZnS, PbS, HgS, CuFeS₂, Cu₂S ҳолида ва сульфатлар CaSO₄·2H₂O, MgSO₄·7H₂O, MgSO₄·H₂O, BaSO₄, SnSO₄, Na₂SO₄·10H₂O ҳолида учрайди.

Олинини. 1. Олтингугурт саноатда табиий манбалардан шахта усулида қазиб олинади. Агар олтингугурт тоғ жинслари билан аралашган бўлса, жойида суюқлантириб, ажратиб олинади.

2. Таркибидаги колчеданлар ва металл ялтироқлари бўлган рудалар бойитилади. Бойитилган концентрат қайноқ хлорид кислотада ишланади. Олтингугурт водород сульфид ҳолида ажратиб ёндирилади ва олтингугурт (IV)-оксид таъсирида қайтариб, ажратиб олинади:

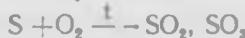


Хоссалар и. Олтингугурт кристалл қолатда иккى хил — α - олтингугурт ва β - олтингугурт аллотропик модификацияга эга.



Бу аллотропик шакл ўзгаришда ҳажы ортиши кузатилади. α -S саккыз бурчаклы ұлқасимон S₈ молекулалардан түзилган. Олтингугурт қыздырылса 112,8°C да суюқланади. Агар суюқ олтингугуртни қыздыриш давом этаверса, 160°C да ранги құнғир тусга кириб қовушоқ булиб қолады, чунки бу температурада саккыз бурчаклы ёпиқ занжирлар узилиб, улар үрнини очиқ занжирлар әгаллай бошлайды. Температура 250°C дан ошганда очиқ занжирлар ҳам узила бориб, 448°C да олтингугурт қайнаб, буғлана бошлайды. Олтингугурт буғлари температурда күтарилишига қараб S₈, S₆, S₄, S₂ молекулалардан ташкил топган бўлади.

Лабораторияда кўпгина химиявий реакциялар натижасида олтингугурт эритмада чўкади. Бундай олтингугурт ниҳоятда майдада суспензиялардан иборат булиб, аморф олтингугуртни ташкил қиласиди. Аморф олтингугурт қыздырилиб кристалл олтингугуртга айлантирилади. Олтингугурт паст температурада реакцияга киришиш хусусияти жуда суст бўлиб, қыздырилганда активлашади. Олтингугурт қыздырилганда ҳавода ёнади:



Оддий шаронтда олтингугурт ишқорий металлар, мис, кумуш ва симоб билан реакцияга киришади:



Олтингугурт углерод ва темир билан ишқори температурада бирикади:



Олтингугурт қайноқ концентранган кислоталар билан реакцияга киришади:



Олтингугурт қыздырилганда ишқор таъсирида диспропорцияланади:



Ишлатилиши. Олтингугурт ва унинг табиий бирикмалари табиий каучук олишда, порох тайёрлашда, медицинада, қышлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашишда, тўқимачилик саноатида ишлатилади.

Бирикмалари. Олтингугуртнинг халқ хўжалигига энг кўп ишлатиладиган бирикмаларидан бири водород сульфиди дидир. Табиатда водород сульфид минерал сувлари ва вулкан газлари таркибида учрайди. Водород сульфид юқори температурада водородга олтингугурт таъсир эттириб ҳосил қилинади:



Лабораторияда водород сульфид Кипп аппаратида олинади:



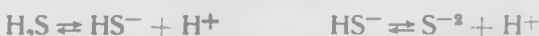
Водород сульфид — рангсиз, құланса ҳидга эга булган зақарлы газ, молекуласининг түзилиши худди сұнникига үхшағыдир. Водород сульфид қаттың қиздирілгандан парчаланади, кислород таъсирида ёнади:



Агар кислород етишмаса әки реакция пәст төмөртүүда слив өсрилса олтиңгүгүрт эркін ҳолатда ажралиб чиқади:



Водород сульфиддинг сувдаги эритмәси иккى негизли күчсиз кислота хоссасынан жасалады:



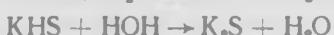
Водород сульфид кучли қайтруєчи бүлганилиги учун оксидловчилар таъсирида оксидланади:



Агар оксидловчилар оз микдорда олинса, водород сульфид фақат S^0 гача оксидланади:



Водород сульфид асос ва тузларнинг эритмаларига юборилгандан металл сульфидлар ҳосил бүлади. Ишқорий металларнинг сульфидлари сувда эрийдиган моддалардир. Калий сульфид иккى бөсқичда ҳосил қилинади:



Натрий сульфид натрий сульфатни күмір ёрдамида қайтарып усули билан олинади.



Калий ва натрий сульфидларининг сувли эритмалари кучли ишқорий реакция намоен қиласы:



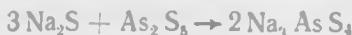
Водород сульфид күргина металлар тузларнинг сувдаги эритмаларига юборылса, металлар сульфидлар ҳолида тезда чүкади. Чунки бу металларнинг сульфидлари сувда ёмон эрийдиган моддалардир.

Масалан, HgS , PbS , Sb_2S_3 , CuS , CdS , ZnS , MnS , NiS ва ҳоказолар бунга мисол бўла олади.

Металларнинг сувда эрийдиган сульфидлари олтингугурт таъсирида полисульфидлар ҳосил қиласди:



Асосли сульфидлар кислотали ва амфотер сульфидлар билан бирекиб комплекс бирикмалар ҳосил қиласди.



Кучсиз асосларнинг катионларини сульфидлар ҳолида чўктириш мумкин эмас, чунки реакция натижасида биргаликда гидролиз процесси вужудга келади.



Олтингугурт кислород билан асосан SO_2 ва SO_3 оксидларини ҳосил қиласди.

Сульфит ангидрид олтингугуртни ҳавода ёндириш натижасида ҳосил бўлади:



Сульфит ангидрид рангсиз, ўткир ҳидли заҳарли газ, сувда яхши эриди, кучли қайтарувчидир: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$



Ҳатто нитрат кислотани ҳам қайтаради:



Сульфит ангидрид кучли қайтарувчилар таъсирида оксидловчи хосасини намоёни қиласди:



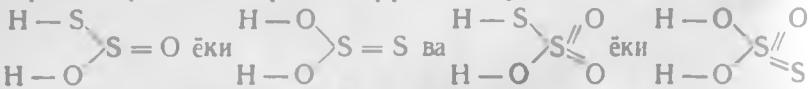
Сульфит ангидрид водород сульфидни оксидлайди:



Бу реакция сувли эритмада олиб борилса оралиқ маҳсулот сифатида тиосульфит $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ва тиосульфат $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ кислоталар ҳосил бўлади:

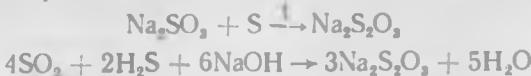


Бу кислоталарнинг структура тузилишлари сульфит ва сульфат кислоталарининг ҳосилалари деб қаралиши мумкин.



Бу кислоталар жуда беқарор бўлиб, фақат эритмалардагина мавжуддир. Лекин уларнинг тузлари барқарор моддалардир. Масалан, натрий тиосульфат тузи $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ барқарор кристалл бирикма. Саноатда натрий тиосульфат тузи натрий сульфит тузининг сувли эритма-

сига олтингугурт аралаштириб қайнатиц, ёки ишқорий мухитда SO_2 га H_2S таъсириб олинади:



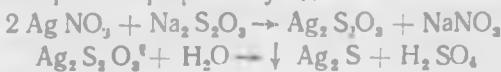
Химиявий реакцияларда $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ фақат кучли қайтарувчи ҳисобланади. У ҳолда молекуладаги ҳар иккала слтингугурт атоми электрон йүқтаби, ўз оксидланиш даражаларинн S^{+6} га етказади.



Тиосульфат кислота тузлари кучли кислоталар таъсирида SO_2 ва S^{+6} сиң қилиб парчаланади.



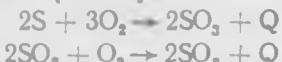
Баъзи ҳолларда тиосульфат тузлар парчаланиши натижасида сульфид ва сульфат бирикмалар ҳосил бўлади.



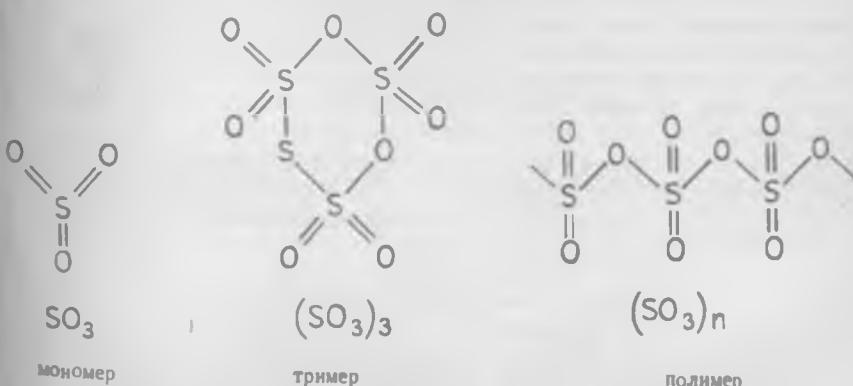
Агар ортиқча миқдорда натрий тиосульфат олинса, эрнидиган комплекс бирикма ҳосил бўлиши ҳисобига, олтингугуртнинг оксидланиш даражаси стабил ҳолида қолади.



Бу реакция фотографияда кенг қўлланилади. Сульфат ангиридид SO_3 , олтингугуртни мўл кислород иштироқида ёндириш ёки сульфит ангиридин ёндириш натижасида ҳосил бўлади.



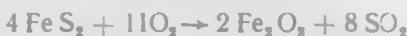
Сульфат ангиридид ҳосил бўлишида sp^2 - гибридланган валент орбиталлар штирок этиши характерлидир. Шунинг учун SO_3 молекулалари осон полимерланади. Сульфат ангирид молекуласи буғ ҳолатда мономер, SO_3 — суюқ ҳолатда цикличик тример $(\text{SO}_3)_3$, қаттиқ ҳолатда турли узунликка эга бўлган занжирсиз полимердан иборат. Бу молекулаларнинг структура тузилишларини кўйнадагича кўрсатиш мумкин:



Сульфат ангидриднің сувда бевосита әритиб бұлмайды, чунки бу процесс катта иссиқлик ажралиб чиқыш билан боради.

Сульфат кислота. Сульфат кислота саноатда иккі хил — нитроза ва контакт усулларыда олинади.

Сульфат кислотаны нитроза усулы билан олиш дастлаб VIII асрда құлланилған бўлиб, қуйидаги реакция тенгламаларига асосланади. Олтингүргут ёки пиритни ёдириб SO_2 ҳосил қынади.



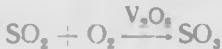
Ҳосил бўлган сульфит ангидридга азот (IV)-оксид таъсир эттирилади.



Реакция натижасида ҳосил бўлган азот (II)-оксиди кислород таъсирида NO_2 га айланади.



Ҳосил бўлган NO_2 яна сульфат кислота олишда фойдаланилади. Демак, сульфат кислота олишда NO кислород ташувчи, яъни катализатор ҳисобланади. Бу усул билан олинган сульфат кислота унча тоза бўлмасдан 80% ли бўлади. Бундай таркибли сульфат кислота, асосан минерал ўғитлар ишлаб чиқаришга кетади. Контакт усулида эса сульфит ангидрид катализаторлар таъсирида оксидланади.



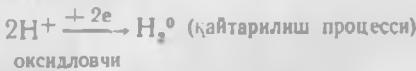
Ҳосил бўлган SO_3 концентрланган сульфат кислотага ютдирилади:



Ҳосил бўлган маҳсулотни «олеум» деб аталади ва сув таъсир эттириб, сульфат кислота олинади:



Химиявий тоза сульфат кислота, мойсимон, рангиз суюқлик, иккі негизли кучли кислоталардан ҳисобланади. Сульфат кислота кучли оксидловчидир. Суюлтирилган сульфат кислотаны металларга таъсир эттирганда оксидловчи ролини H^+ ионлари, концентрланган сульфат кислота таъсир этганда эса SO_4^{2-} ионлари бажаради:





оксидловчи



қайтарувчи

Сульфат кислота икки негизли Сұлгани учун ўрта ва нордон түзлар ҳосил қиласы. Сульфат кислота аччиқтош олишда, аккумулятор тайёрлашда, конденсация реакцияларыда, органик моддаларни синтез қилишда ишлатылады.

Олтингугуртнинг галогенли бирикмалари. Олтингугурт фтор билан түғридан-түғри бирикканды асасан SF_6 ҳосил бўлади. Лекин жуда оз миқдорда құшымча сифатида SF_4 ва S_2F_{10} лар ҳосил бўлади. SF_6 рангсиз жуда барқарор газ, химиявий инерт. Ҳатто суюқлантирилган KOH , сув буғи билан ҳам реакцияга киришмайди. Лекин суюқлантирилган натрий метали билан $250^\circ C$ да, водород билан электр учқуни таъсирида реакцияга киришиади. Олтингугурт гексафторид натрий билан диаметил эфир эритмасида яхши реакцияга киришиади:



Олтингугурт вакуумда AgF силен бирикіб S_2F_2 ҳосил қиласы. S_2F_2 рангсиз, икки хил модификацияга эга бўлган газ. SCl_2 ни NaF га ацетонитрил иштирокида $70 - 80^\circ$ да таъсир эттирилса олтингугурт тетрафторид SF_4 ҳосил бўлади:



SF_4 — химиянй актив, сув таъсирида тез SO_2 ҳосил қилиб гидролизланади, турли металларни фторлашда ишлатылади. Олтингугуртни сүсқлантириб, хлор гази ўтказилса, S_2Cl_2 ҳосил бўлади. Олтингугурт монохлорид қосвқ рангли қўланса ҳидга эга бўлган суюқлик, сув таъсирида осон парчаланади:



S_2Cl_2 ўзида олтингугуртни яхши эритади, шунинг учун каучукни вулканлашда ишлатылади. Агар олтингугуртга хлорни ортиқча миқдорда ва катализаторлар $FeCl_3$, $SnCl_4$, I_2 иштирокида таъсир эттирилса, SCl_2 ҳосил бўлади. Олтингугурт дихлорид SCl_2 қизил тусли суюқлик, ўзидан парчаланиб кетади:



Олтингугурт монохлоридга паст температурада хлор билан ишлов берилса сариқ рангли олтингугурт тетрахлорид SCl_4 кристаллари ҳосил бўлади. Олтингугурт тетрахлорид — 30° дан юқори температурада осон парчаланиб кетади.

Олтингугурт асасан уч хил типдаги оксогалогенилар ҳосил қиласы:

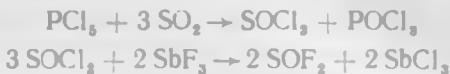
1. Тионилгалогенилар — умумий формуласи $SO\Gamma_2$,
2. Сульфурилгалогенилар — умумий формуласи $SO_2\Gamma_2$,
3. Мураккаб олтингугурт оксогалогенилар — $HSO_3\Gamma$

Олтингугуртнинг SOF_2 , $SOCl_2$, $SOBr_2$, $SOFCI$ тионил галогенилари маълум. Бу тионил галогенилардан тионилфторид

сув билан жуда секин реакцияга киришади, қолғанлари эса шиддатлы реакцияга киришади:



Олтингугуртнинг тионилгалогенидлари асосан қуйидаги усуллар билан олинади:



Тионилгалогенидлар вакуумда оддий ва паст температураларда барқарор, қыздырылганда SO_2 ва әркін галогенлар ҳосил қилиб парчланади. Тионилгалогенидлар металларнинг сұксız галогениндарини уларни оксидларидан, кристаллгидратларидан, гидроксидларидан ажратыб олишда ишлатылади. Олтингугуртнинг SO_2F_2 , SO_2Cl_2 , SO_2FCl_2 , SO_2FBr таркибли сульфур ил галогенидлари маълум. Буларнинг ичидә энг ажамиятлары SO_2F_2 ва SO_2Cl_2 дир. Сульфур ил хлорид сульфит ангиридидга катализатор иштироқида түғридан-түғри хлор таъсир эттириб ҳосил қилинади.



Сульфур ил фторид эса барий фторсульфатни термик парчалаб ҳосил қилинади.



Сульфур илхлорид қыздырылганда парчаланади, сув билан осон реакцияга киришади:



Нам ҳаво таъсирида тутаб ёнади. Сульфур ил фторид химиявий инерт газ сув билан реакцияга киришмайды, концентрантланган ишқорларнинг сувли әртималарида осон гидролизланади.

Олтингугуртнинг мураккаб оксохлорид $\text{S}_2\text{O}_8\text{Cl}_2$ ва оксофтотриклидлари $\text{SO}_2\text{O}_8\text{F}_2$, SOF_4 , SO_2F_2 маълум. Олтингугуртнинг HSO_3F ва HSO_3Cl таркибли оксогалогенид кислоталари маълум. Бу кислоталарни сульфат кислотанинг ҳосилалари деб қарааш мумкин. Агар сульфат кислота молекуласидаги иккита OH^- иони үрнини галогенлар әгалласа сульфур ил галогенидлар, агар битта OH^- группасини үрнини әгалласа оксогалогенид кислоталар ҳосил булади. Саноатда фторсульфон кислотани KHF_2 , ёки CaF_2 ларни 250° ишлаш ва сульфат ангиридини сұксız HF билан реакцияга киритиб олиш мумкин.



Фторсульфон кислота тузларини сульфат ангиридидге CaF_2 ни таъсир эттириб осон олиш мумкин:



Фторсульфон кислота рангсиз суюқлик фторлашща қулай реагент ҳисобланади. Бундан ташқари у күпгина барқарор тузлар ҳосил қиласы.

Фтор сульфон кислота жуда кучли кислота, сув таъсирида қисман гидролизланади. Хлорульфон кислота эса рангсиз ўз-ўзидан тутайдиган суюқлик, сув таъсирида портлаш билан гидролизланади, барқарор тузлар ҳосил қилинади. Хлорсульфон кислотани сульфат ангиридга газимен водород хлорид таъсир эттириб ҳосил қилинади.

15.3. СЕЛЕН, ТЕЛЛУР, ПОЛОНИЙ

Умумий характеристикаси. Селен, теллур, полоний элементлари групна ғүйича уларнинг хоссалари, атом ўлчамлари ўзгариши билан маълум қонуннин асосида қўйидагича ўзгариб боради. Бу элементлар водородни бирикмаларнинг термик барқарорлиги $\text{Se} - \text{Po}$ қатори бўйича камайиб боради. Бу элементларда $\text{Se} - \text{Te} - \text{Po}$ га ўтган сари металлик хоссалари, SeBr_6^{-2} , TeBr_6^{-2} , PoI_6^{-2} таркибли комплекс анионларини ҳосил қилиш хусусияти ортиб, катион характеристига эга бўлиши камайиб боради.

Табиатда учраши. Селен табиатда селенидлар ҳолида сульфидлар билан аралашган бўлади. Теллур табиатда жуда оз миқдорда учрайди. Теллур ҳам сульфидлар билан аралашган ҳолда бўлиб, муҳим бирикмали Ag_2Te теллурид ва AgAuTe_4 — олтин теллуридлардир. Теллур металл сульфидларини қайта ишлашда ва электролитик тоза мис олишда қўшимча маҳсулот сифатида ажратиб чиқади. Полоний радиактив элемент бўлгани учун асосан уран рудаси таркибида қисман учрайди. Бу элементлардан селеннинг 6 та, теллурнинг 8 та барқарор изотоплари маълум.

Олиниши. Таркибида селен ёки теллур бўлган рудалар бойнитилади. Бойнитилган селен рудаси концентрланган сульфат кислота ва натрий нитрат аралашмаси билан ишлов берилади. Натижада руда таркибидаги селен оксидланиб селенит кислотага айланиб эритмага ўтади. Сунгра бу эритма орқали сульфит ангиридид ўтказиб қизил тусли эркин селенга қадар қайтарилгач, чўкмага туширилади:

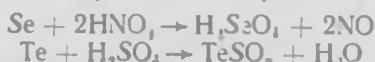


Таркибида теллур бўлган руда дастлаб мўл кислород таъсирида ёндирилади, натижада теллурнинг кислота ёки ишқорда эрийдиган бирикмаси ҳосил қилинади. Бу эритмага сульфит ангиридид юборилса, теллур эркин ҳолда чўкмага тушади. Полоний бирикмаларнинг сувдаги эритмаларни кумуш, никель ва платинадан тайёрланган электротроллар иштирокида электролиз орқали катодда чўктирилади. Сунгра вакуумда ҳайдаш йили билан тоза полоний ажратиб олинади. Сунъий усулда полоний висмутин ядро реакторларида нурлантириш натижасида ҳосил қилинади:

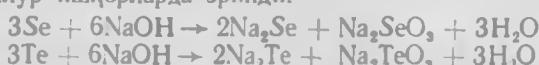


Хоссатари. Селен ва теллур бир нечта модификацияга эга. Селеннинг иккита металлас ва битта металлсизмон модификацияси бор. Теллурнинг эса битта кумушсизмон оқ кристалл ёки култранг тусли кукун

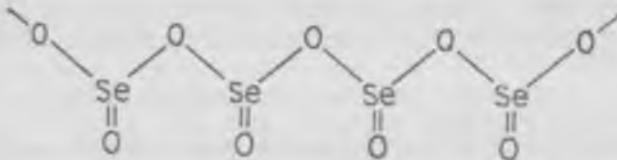
модификацияси бор. Суюқлантирилган селенин тез [совитиши] натижасыда қизғыш-жигарранг яттироқ селен олиш мүмкін] Аморф селен сувда әримайды, углерод (IV)-сульфида озрок эрийди, қиздирілганды, үзидан күп иссиқлик чиқарып металсимон селенга айланади. Селениннег бу модификацияси барқарор булыб, электр токини үтказади, ёргулук таъсирида электр үтказувчанлығы ортади. Теллур ҳам қиздирілганды күкүн қолатдан кристалл қолатга ва кристалл қолатдан күкүн қолатга айланади. Теллур жуда мұрт модда булыб, ярим үтказған хоссасини намоен қилади. Селенга оддий шароитта ҳаво таъсир этмайды, теллур эса одатдаги шароитта TeO_2 ҳосил қилип оксидланади. Селен ва теллур кучли оксидловчы хоссасыга эга бўлган концентранган кислоталарда эрийди:



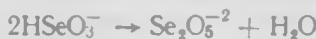
Селен ва теллур ишқорларда эрийди:



Селен ва теллур галогенлар билан бирикіб галогенидлар, металлар билан эса селенид ва теллуридлар ҳосил қилади. Селен ва теллурнинг галогенлі бирикмалари заҳарлы моддалардир. Селен ва теллур тетрафторид кучли фторлаш хоссаларига эга, ишқорий ва бошқа актив металлар билан SeF_6^- ва TeF_6^- таркибли анионларга эга бўлган тузлар ҳосил қилади. Селен ва теллурнинг SeF_6^- ва TeF_6^- бирикмалари SF_6 га қараганда реакцияга кириш хусусияти кучли булиб, сув таъсирида тўлиқ гидролизланади. Селен ва теллурнинг SeO_2 , TeO_2 , SeO_3^- ва TeO_3^- таркибли оксидлар и маълум. SeO_2 оқ тусли учувчан қаттиқ модда, газ қолатда симметрик молекулани ташкил қилади, бошқа қолатда занжирсиз полимерланади:



SeO_2 сувда осон эриб, геленит $\text{OSe}(\text{OH})_2$, кислотани ҳосил қилади. Бу кислота эритмаларида HSeO_3^- ва SeO_3^{2-} ионлар ҳосил қилип босқичли диссоциланади. Бу кислота концентранган қолатда пироселенит иони ҳосил бўлади:



Селенит кислота ва уннинг тузлари кучли оксидловчы хоссасига эга.



Шунинг учун SO_2 , HI , H_2S ва бошқа мөддайларини оксидлайди.

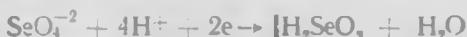


TeO_2 — оқ рангли учмайдиган қаттиқ модда, ион панжаралари ҳосил қилип кристалланади, сувда әримайды, тўйинган эритмаси теллурит

кислота булиб, фильтр эритмалардагина мавжуд. TeO_2 кучли асосларда эриб теллуритлар, бителлуритлар ва полителлуритлар ҳосил қиласди.

SeO_4^{2-} ни эркин қолатда ажратиб силиш жуда қийин. Чунки SeO_4^{2-} кучли оксидловчи хоссага эга Сұлғаннан учун күргина эрнітүвчилар билан портлаш ҳосил қилиб реекцияга киришади. Ләкин вакуумда диэтил эфирда, SO_2 ва сирек ағидридда эрйиди. SeO_4^{2-} гигроскопик, сувда осон эриб селенат кислота ҳосил қылғади, кристалл ҳолатда шарсимон молекуладан иберат булади.

Селенат кислота ға уннинг түзларини селенитларга кучли оксидловчилик төркемдерге енгизилген селенга калий нитрит таъсир эттириб олиш мүмкін. Тоза ҳолдаги селенат кислота рангсиз кристалл гидратлар ҳосил қиласди, хоссаслари ыңғылаштырылған сульфат кислотага ухшайды. Қиздирилганда к ислоред ажратиб парчалғанды, кучли оксидловчи:



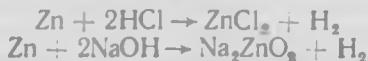
TeO_2 — теллурат кислотани сувсиэлантириш натижасыда ҳосил қилинади, сувда секин эрйиди, кучли ассеслар билан бирикималар ғарияттада ҳосил қиласди.

Теллурат кислота селенат ва сульфат кислоталардан кескин фарқ қылғында, таркиби $\text{Te}(\text{OH})_6$ формула билан ифодаланади. Бу кислота ва уннинг түзларини, теллурини ёки TeO_2 ни кучли оксидловчилик K_2O , Na_2O , CrO_3 , билан оксидлаб силиш мүмкін. Селен, теллур ва уларнинг бирикималари ярим үтказгичлар тайёллашда, металлургияда, каучуктарни вулканлашда, шиша ишлаб чиқарылышда, резина саноатида, органик моддаларни синтез қилинушы катализатор сифатыда иштатылади.

16-Б О Б. ВОДОРОД

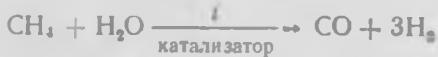
Водород башқа элементларга қараганда энг оддий структура түзилишига эга. Водороднинг ядрои $+1$ га тең булиб, битта s^1 электрони мавжуд. Водороднинг 3 та изотопи бор. Протий ${}^1\text{H}$, дейтерий ${}^2\text{H}$ ва тритий ${}^3\text{H}$. Водород изотоплари протий — бир протон ва бир электрон, дейтерий — бир протон, бир нейтрон ва бир электрон, тритий — бир протон, иккى нейтрон ва бир электрондан ташкил топған. Водород табиатда эркин ҳолда ва сув, нефть, тошқұмур, органик бирикмалар таркибиде учрайди.

Олининши. Водород лабораторияда рух ёки алюминий металынан кислота ёки ишқорлар таъсир эттириб олинади.



Водород саноатда қуйндаги усуллар билан ҳосил қилинади.

1. Табиий органик моддалардан олинади:



2. Чүглатилган коксга сув буғи таъсир эттириб олғанади;



3. Сувни электролиз қилиб олғанади:



K(—) A(+)



Хоссалари. Водород атоми үзидан бир электрон беріб, H^+ ионига айланади. Бундай мусбат зарядланган водород иони күргина ковалент бөгләнешті бирикмаларда күзатылади. Оддий шароитда бундай бирикмалар газсімон, суюқ ва қаттық моддалардир. Бундай бирикмаларнинг хоссалари водород билан бөгләнган элементларнинг табнатынга бөглиқ бұлади. HF , H_2O , NH_3 лар қутбланган бұлғаны учун улар суюқ ҳолатда яхши әрітувчи ҳисобланади. Водород иони H^+ ҳолатда ҳеч қажон әрітмада мавжуд бұла олмайды. Фақат сольватланган H_3O^+ мавжудлығы аникланган. Маълум әрітмаларда сольватланган водород иони ҳосил қылған бирикмалар кислоталар деб аталади. Эрітмалардагына мавжуд бұла оладиган гидроксоний H_3O^+ иони күргина ҳолларда в одород иони деб юритилади.

Водород атоми үзи билан бирикаётган элемент табиатига қараб бир электрон қабул қилиб H^+ иони ҳосил қилиши мүмкін. Агар водород химиявий реакцияда оксидловчы ролинн бажарса, у худди галогенлар каби бирикма ҳосил қиласы. Бундан ташқары водород молекуласини электр разряд орқали ўтказиш натижасыда атом ҳолатдагы водород ҳосил бұлади. Атомар водород — водород молекуласига қараганда бир неча марта активдир. Атомар водород биттә тоқ электронлы система бұлғаны учун күргина бошқа элементлар билан ковалент бөгләнеш ҳосил қилиб осон бирикади. Атомар водород күпчилик металларда осонлық билан әрийді. Бунинг натижасыда қотышмалар, интерметалл бирикмалар ва қаттық әрітмалар ҳосил бұлади. Атомар водородлар бир-бірі билан ковалент бөгләнеш орқали молекуляр водород ҳосил қиласы. Молекуляр водород жуда мустаҳкам, кам қутбланувчан, енгіл ва ҳаракатчан кичик молекуладир. Шу сабабли водород паст температурада суюқланади ва қайнайды. Молекуляр водород сувда ва органик әрітувчиларда кам әрийді, юқори температурада атомларга парчаланади. Қаттық ҳолатда водород гексагонал кристалл панжарага зәға. Водород молекуласи оксидловчы ва қайтарувчи хоссасини намоён қиласы. Одатдаги шароитда водород актив эмас, у фақатгина фтор билан бирика олади. Қыздырганда ёки ёруғлик таъсирида күргина металлмаслар — хлор, бром, кислород билан реакцияға киришади. Водороднинг қайтарувчи хоссасидан фойдаланыб, уни металл оксидларидан металлни қайташда ишлатылади:



Актив металлар билен водород оксидловчи сифатида реакцияга киришади:



Водород юқори температурада күпгина металларда эриши натижасыда қотишмалар ҳосил қиласы. Булардан ташқары водород мусбат зарядлы молекуляр ион H_2^+ ва манфий зарядлы молекуляр H_2^- ион ҳолидә ҳам мавжуд була олади. Лекин водороднинг бу ионлари бекарор булиб, жуда қисқа вақт мавжуд була олади.

Таркибидә бирор элемент ва водород бўлган мураккаб бирикмалар гидридлар деб аталади. Гидридлар водород билан элемент орасидаги боғланиш табиатига қараб тузсимон, учувчан ва полимер гидридларга бўлинади.

Тузсимон гидридлар. Водород ишқорий ва ишқорий-ер металлари билан MH , M_2H таркибли тузсимон гидридлар ҳосил қиласы. Бу гидридларда метал билан водород орасида ион боғланиш мавжуд. Бу гидридлар оқ кристалл моддалар булиб, кучли реакцияга киришиш хусусиятига эга. Тузсимон гидридлар металлар Силан водородни юқори температурада туғридан-туғри таъсир этиши натижасыда ҳосил бўлади. Тузсимон гидридлар суюқлантирилган ишқорий металларнинг галогенидларида яхши эрийди. Бундай эритмалар электролиз қилинганда анодда водород молекулалари ажралиб чиқади. Тузсимон гидридлар термик бекарор, қиздирилганда металл Силан водородга осон парчаланади, сув Силан шиддатли реакцияга киришади.



Шунинг учун тузсимон гидридлар химиягий ресекунялағда гссс хессасини намоён қиласы.

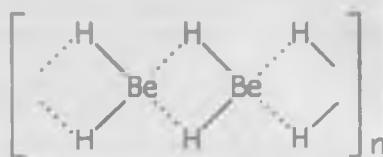
Учувчан гидридлар. Водород IV, V, VI группаларга сид металлмаслар Силан сириклиши натижасыда ҳосил бўлган гидридлар учувчан гидридларга мисол бўла олади. Учувчан гидридларда водород Силан элемент орасида ковалент боғланиш маёждидир. Бундай гидридларнинг гидролизи натижасыда кислотали мухит намоён бўлади.



Учувчан гидридлар тузсимон гидридлар Силан эфирлар иштирокида комплекс Сирикмалар ҳосил қиласы. Бундай гидридларнинг ниссий молекуляр массаси ортиши Силан сусқланниш ва қайнаш температурлари ортиб боради. Лекин HF , H_2O , PH_3 Сирикмалар бу қоидага бўйсунмайди. Чунки бу Сирикмалар кучли қутбланган бўлгани учун қўшимча боғланиш ҳосил қилиб (HF_n), (H_2O_n), ($\text{NH}_3)_n$, ($\text{PH}_3)_n$ полимерланган бўлади. Шунинг учун NH_3 ва PH_3 Сирикмаларда кучсиз асос хоссаси намоён бўлади.

Полимер гидридлар. Полимер гидридларда водород билан элемент орасида қисман ион, қисман ковалент боғланиш мавжуд бўлади. Бундай бирикмаларни асосан амфотер хоссага эга бўлган металлар ҳосил қиласы. Бу бирикмалар оқ рангли, учмайдиган,

органик эритувчиларда эримайдиган моддалардир. Полимер гидридларнинг бундай хоссаларга эга булиши, водород күприкчиаси орқали бир-бирлари билан бирекиб полимерланишидан-дир:



Амфотер гидриллар асосли ва кислотали гидриллар билан реакцияга киришади. Алюминий гидрид реакцияга киришатган модданинг табнатига қараб ҳам донор, ҳам акцептор вазифасини ба-жаради:



асосли

гидрид



кислотали

гидрид

Бундан ташқари, водород оралиқ металлар билан ҳам гидриллар ҳосил қиласди.

Водороднинг оралиқ металлар билан ҳосил қилган гидрилларида асосан металл боғланиш мавжуд булиб, улар кулранг ёки қора ранги қаттиқ мурт моддалардир.

Водород ва унинг бирокмалари аммиакни синтез қилиншда, водород хлорид олишда, синтетик суюқ ёқилғилар ишлаб чиқаришда, нефть маҳсулотларини тозалашда, ёғларни гидрогенлашда, металларни пайвандлашда, вольфрам, молибден ва бошқа элементларни оксидларидан қайтариб олишда, термоядро ёқилғи сифатида, органик моддаларни синтез қилиншда ишлатилади.

Элементларнинг умумий хоссаларини ўрганиншда уларнинг водородли бирокмалари тұғрисидаги яна құшнімча маълумотлар берилади.

17-Б О Б. ЕТТИНЧИ ГРУППА АСОСИЙ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Еттинчи группа асосий группачаси элементларига фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I ва астат At киради. Бу элементлар атомларининг ташқи электрон қаватларида s^2p^5 электронлари мавжуд. Бу элемент атомлари үзиге битта электрони бириктiriб олиб, үзларининг сиртқи қаватларидаги электронлар сонини саккизтага етказиб, инерт газлар конфигурациясыга эга булишга иштегиди. Улар эркин ҳолатда кучли оксидловчилардир. Бу элементларни галогенлар деб юритилади. Галоген сүзи юончы сүз булиб, туз ҳосил қилувчи деган маънога эга. Галогенлар ичиде фтор үз хоссалари билан қисман фарқ қиласди. У үз бирокмаларыда фақатгина — I оксидланиш даражасини намоён қиласди. Чунки фтор

атомининг электрманғийлиги катта қийматга эга бўлгани учун, ҳатто кислороддан ҳам электронни тортиб олиб, OF_2 таркибли химиявий бирикма ҳосил қиласди. Хлор, бром ва йоднинг водородли HCl , HBr , HI бирикмаларининг сувдаги эритмалари кучли кислоталар булиб, HCl дан HI га ўтган сайн кислотали хоссалари кучайиб боради. HCl , HBr HI ларининг қайтарувчанлик хоссалари ҳам HCl дан HI га томон кучайиб боради, чунки галогенларнинг нон заряди ўзгартмаган ҳолда ион радиуслари ортиб боради. Хлор, бром, йод ўзларини ташки электрон қаватларидаги еттита электронни бериб, оксидланиш даражаларини — 1 дан +7 гача ўзгартира олади. Астат эса табиний радиоактив емирилишларнинг оралиқ маҳсулотлари сифатида, ядро реакциялари ёрдамида сунъий равишда ҳосил қилинади. Қисман радиоактив хоссасига эга.

Галогенларнинг табиятда учраши. Фторнинг битта — ^{19}F , хлорнинг иккита — ^{35}Cl , ^{37}Cl , бромнинг иккита — ^{79}Br , ^{81}Br ва йоднинг битта — ^{127}I барқарор изотоплари мавжуд. Бундан ташқари бу элементларнинг сунъий равишда ҳосил қилинган Сир нечтадан бекарор изотоплари ҳам маълум. Бу элементларни табиятда учрайдиган асосий минераллари қўйидагилардан иборат:

CaF_2 — флюорит, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \Gamma$ — фторапатит, Na_3AlF_6 — криолит, NaCl — ош тузи, KCl — сильвин, $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ — сильвиниг, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — карналлит, AgBr — бромаргирит, $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$ — эмболит, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ — лаутарит, Адл — йодэргерит ва бошқалар. Булардан ташқари бу элементлар денгиз сувлари таркибида ҳар хил бирикмалар холида учрайди.

Олинини. Фтор элементини 1886 йилда А. Миассан, хлорни 1774 йилда К. Шил, бромни 1826 йилда Ж. Балар, йедни 1811 йилда Б. Куртуя, астатини 1940 йилда Д. Карсон, К. Мак-Кензи ва Э. Сегрелар ажратиб олганлар.

Хозирги вақтда фтор CaF_2 ёки $\text{KF} \cdot \text{HF}$ таркибли тузларни юқори температурада суюқлантириб электролиз қилиб олинади. Электрод сифатида графитдан фойдаланилади. Лабораторияда хлор қўйидаги усуллар билди селинади:

1. Водород хлорид эритмасига оксидловчи таъсири эттирилади:

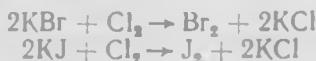


2. Табиний ош тузига концентрланган сульфат кислота иштироқида оксидловчилар таъсири қилинади:



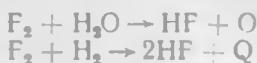
Техникада хлор NaCl эритмасини электролиз қилиш натижасида олинади. Бунда катод сифатида чўян ёки симоб ишлатилади. Анодда хлор оксидланади, катодда эса водород қайтарилади.

Бром ва йод, бромид ва йодидларга хлор таъсири эттириб селинади.



Астат металл висмутни α - заррачалари билан нурлантириб, экстракция қилиб ажратиб олинади.

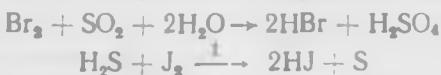
Хоссалари. Фтор оч саргнш, ўткир ҳидга эга бўлган газ. Эркин ҳолатда фтор молекулалардан иборат бўлади. Паст температурада моноклиник панжара ҳосил қилиб кристалланади, юқори температурада кубсизмон панжарали β -F₂ модификациясига айланади. Фтор сувда яхши эрийди, водород билан жуда шиддатли реакцияга киришади.



Фтор инерт газлардан ташқари кўпгина куқун ҳолатдаги металлар билан ва C, Si, P, S каби металлмаслар билан қиздирилганда реакцияга киришиб фторидлар ҳосил қиласди. Кислород ва азот билан бевосита биринчмайди. Қўроғини, никель ва мис metallлари ва уларнинг қотишмалари фтор атмосферасида қиздирилганда, сирти барқарор фторид пардаси билан қопланади. Фтор кўпгина оксидлар, гидроксидлар ва уларнинг тузлари, углеводородлар ва сув билан шиддатли реакцияга киради. Хлор оч саргиси тусли ўткир ҳидга эга бўлган газ. Хлор сувда CCl₄, TiCl₄, SiCl₄ ларда эрийди. Хлорда d-орбнталлари мавжуд бўлгани учун унинг оксидланиш даражаси — 1 дан + 7 гача ўзгаради. Хлор кучли оксидловчи бўлгани учун кўпгина metallлар ва металлоидлар билан реакцияга киришади. Водород хлор атмосферасида ёргулек таъсигида шиддатли ёниши натижасида оқ тусли водород хлорид гази ҳосил қиласди.

Бром тўқ қизгиш-қора тусли суюқлик, буғлари ўткир ҳидли тўқ саргис рангли, буғувчи газ. Бромнинг электронга мойиллиги хлорнидан кичик. Шунинг учун бром хлорга қараганда сустроқ реакцияга киришади.

Йод — қорамтири бинафша рангли, металлсизмон ялтироқ, ромбик кристалл панжарага эга бўлган модда. Қиздирилганда тұғридан-тұғри бугланади. Буғ ҳолатда йод икки атомли молекулалан иборат. Йод сувда ёмон эрийди, CS₂, CCl₄ ларга ухашаш қутсанмаган эритувчиларда яхши эриб, бинафша рангли эритмалар ҳосил қиласди. Тўйинмаган углеводородларда, суюқ SO₂, спирт ва кетонларда йод эриб жигарранг тусли эритмалар ҳосил қиласди. Йод оддий шароитда фтор билан, қиздирилганда водород, кремний, олтингугурт ва бошқа кўпгина metallлар билан реакцияга киришади. Йод нам таъсирида кўпгина metallлар билан биринчи йодидлар ~~х~~ ил қиласди. Йоднинг сувдаги эритмаси бошқа галогенлар билан биринади. Йоднинг оксидловчи хосаси хлор ва бромнига қараганда кучсизроқ намоён бўлади:

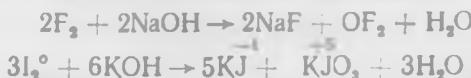


Астат ўз хоссалари Силан бирмунча йодга ухашаш, лекин радиоактив metall хосасига ҳам эга. Одатдаги шарситда ўз-ўзидан буғланади.

Астат органик эритувчиларда яхши эрийди, унинг оксидланиш даражаси — 1 дан + 7 гача ўзгаради. Бу элементларда группа буйича F — Cl — Br — I — At қаторида чапдан ўнгга томон электронга мойиллик камайгани учун, молекулаларининг электрод потенциаллари ҳам камаяди,

лекин қайтарувчи хоссалари кучайиб боради. Бу элементларни термик баражорлыги фтордан хлор молекулаларига ўтган сари ортиб боради, кейин хлордан йод молекуласи томон секин-аста камайиб боради. Чунки хлордан йодга томон атом радиуслари ортиб боргани учун, атомлар бир-бири билан күчсизроқ химиявий боғланиш ҳосил қиласи. Фтордан хлор молекуласи томон мустаҳкам химиявий боғланиш ҳосил бўлишига сабаб, фтор молекуласи фақатгина валент электронлар жуфти ҳисобига ҳосил бўлса, хлор, бром ва йод молекулаларида, бу электрон жуфтдан ташқари донор акцептор боғланиш ҳам мавжуд бўлади. Бунга сабаб, фтор атомида бўш *d*-орбигаллари мавжуд эмас, хлор, бром ва йод атомларида эса, бўш *d*-орбиталлари мавжуд.

Хлор, бром ва йод элементлари ишқор эритмаларида диспропорцияланиш хоссасини намоён қиласи:



17.1. ГАЛОГЕНЛАРНИНГ ВОДОРОДЛИ БИРИҚМАЛАРИ

Водород фторид. Газ ҳолдаги водород фторид саноатда CaF_2 га концентранган сульфат кислота таъсириб, ёки нордон фторидларни қиздириб олинади:



Тоза водород фторид рангсиз, уткір ҳидли зақарли газ, паст температурада рангсиз, ҳавода шиддатли тутайдиган қутбли молекулалардан иборат бўлган суюқлик. Водород фторид ўртача кучдаги бир асосли кислота хоссасини намоён қиласи.



Сувдаги эритмасида мувозанатда бўлади:



Водород фторид шиша таркибидаги SiO_2 ни эритиб газсимон SiF_4 ҳосил қиласи.



Акцептор фторид иони бўлган BF_3 , AsF_5 , SbF_5 ва SnF_4 таркибли моддаларнинг HF даги эритмалари жуда кучли кислота хоссасини намоён қиласи. Чунки бу моддалар HF да эриши натижасида H_2F^+ ионининг концентрацияси ортади:



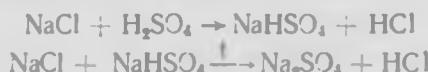
Шунинг учун бундай эритмалар кўпгина ғиметалларни эритади. Ҳатто нитрат кислота ҳам HF эритмаси билан ўзаро таъсирилашганда асос хоссасини намоён қиласи:



Водород фторид эритмаси сувда ёмон эрийдиган NaF , KF, CaF_2 таркибли тузларни ҳосил қиласи. Темир, алюминий, хром, титан ва бошқа металларнинг фторидлари ишқорий металларнинг фторидлари билан комплекс Сирикмалар ҳосил қиласи:



Водород хлорид. Водород хлорид, асосан ёргулук нури таъсирида водородга хлор таъсир эттириб олинади. Ҳосил булган газ ҳолдаги водород хлориднин адсорбцион камераларида сувга ютдириб, концентранган хлорид кислота олинади. Водород хлоридни ош тузига концентранган сульфат кислота таъсир эттириб ҳам олиш мумкин. Бу процесс иккى босқичда давом этади.



Ҳозирги вакътда водород хлорид органик моддаларни хлорлашда ва гидрохлорлашда қушимча маҳсулот сифатида ҳосил қилинмоқда. Бундан ташқари MgCl_2 ни гидролизи натижасида ҳам всдород хлорид ҳосил бўлади.

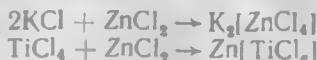
Оддий шароитда водород хлорид рангсиз, ўткир ҳидга эга бўлган газ, сувда яхши эриб, хлорид кислота ҳосил қиласи. Водород хлорид эритмаси ишқорий ва ишқорий-ер металлари билан реакцияяга киришиб водород ажратиб чиқаради, кислород таъсирида эркин хлор ҳосил қилиб оксидланади. Водород хлоридни турли усуллар билан ҳосил қилиган ECl_x таркибли хлорид бирикмалари матълум. Бу бирикмалар асос, амфотер ва кислота хоссасига эга. Бундай хоссаларга эга бўлиши элемент билан хлор орасида вужудга келган химиявий боғланиш табиятига соғлиқ бўлади. Ионли хлоридлар асос хоссасига эга бўлиб, юқори температурада суюқланадиган, сувда яхши эрийдиган қаттиқ кристалл моддалардир. Ковалент боғланишли хлоридлар эса кислота хоссасига эга бўлган осон суюқланадиган ёки газ ва суюқ моддалардир. Ион ковалент боғланишли хлоридлар эса амфотер хоссага эга бўлиб, оралиқ ҳолатни эгалланган, сувда яхши эрувчан моддалардир. Асосли хлоридлар гидролизга учрамайди, кислотали хлоридлар тўлиқ гидролизланади:



Асос хоссасига эга бўлган хлоридлар кислотали хлоридлар билан реакцияяга киришиб, комплекс бирикмалар ҳосил қиласди. Комплекс бирикмалар ҳосил бўлишида асосли хлоридлар донор вазифасини, кислотали хлоридлар акцептор вазифасини бажаради:



Амфотер хлоридлар кислотали ва асосли хлоридлар билан бирикиб, комплекс бирикмалар ҳосил қиласи.



Водород бромид — ўткір ұидга әга бүлган, ҳавода ұз-ұзидан тутайдиган газ. Водород бромид 200 — 300°C да платинадан тайёрланған катализатор иштирокида водородда бром таъсир эттириб олинади:



Водород бромид PBr₃, ни гидролиз қилиб ҳам олинади:



Водород бромид органик моддаларни бромлашда ҳам қушимча маңсулот сифатида ҳосил қилинади. Водород бромиднинг сувдаги эритмаси кучли кислота. Водород бромид этанолда ҳам яхши эрийди. Водород бромид эритмаси металларга, металл оксидлари ва гидроксидлари билан яхши реакцияга киришади. Бромид кислота-нинг тузлари металл бромидлар сувда яхши эрийдиган моддалар-дир.

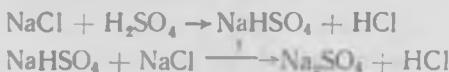
Водород йодид — рангсиз бұғувчи газ, ҳавода ұз-ұзидан кучли тутайды. Водород йодид юқори температурада катализатор иштирокида водородда йод таъсир эттириб, ёки PI₃ ни гидролиз қилиб олинади. Водород йодид сувда яхши эрийди. Сувдаги эритмаси кучли кислота, ёруғлик таъсирида ұз-ұзидан йод ҳосил қилиб пар-чаланади.

Водород йодиднинг сувдаги эритмаси ҳосил қилған тузлари — металл йодидлар кучли қайтарувчи хоссага әга:



Ишқорий ва ишқорий-ер метгелларининг йодидлари сугда яхши эрийдиган, қыздырылғанда ва ёруғлик таъсирида оғон парчгланадиган моддалардир. Галогенларнинг водородлы бирикмегерлерини термик барқарорлiği ва ҳосил булиш иссиқликлари HF дан HI га ұтган сари камайиб боради. Бунга сабаб галогенларнинг атом радиуслари ортиб, водород билан ҳосил қилған химияның боғланиш энергиясы камайиб Соришидір. Галогенид кислоталарининг кучи HF — HCl — HBr — HI қатор бүйлаб ортиб боради. Водород галогенидларнинг қайтарувчилик хоссалари HCl — HBr — HI қатор бүйлаб кучайиб боради.

Натрий хлоридда концентранған сульфат кислота таъсир эттирилса, газ қолда водород хлорид ҳосил бўлади:



Водород бромид ва водород йодиди бу усул билан олиб бўлмайди. Чунки улар күчли қайтарувчилар бўлгани учун эркін бром ва йодгача оксидланади:



Водород йодид жуда кучли қайтарувчи бўлгани сабабли ҳатто суюлтирилган сульфат кислотани водород сульфидгача қайтаради:



17. 2. ГАЛОГЕНЛАРНИНГ КИСЛОРОДЛИ БИРИКМАЛАРИ

Галогенлар кислород Силен түғридан түғри бирикмайды, лекин уларнинг оксидлари, кислородли кислоталари, ҳосил қилган тузлари халқ хўжалигида катта ахамиятга эга. Кислород фторид. Фторнинг OF_2 , O_2F_2 , O_3F_2 ва O_4F_4 таркибли кислородли бирикмалари маълум. Кислород фторид OF_2 водород фторид ва калий фторид аралашмаси эритмасини электролиз қилиб олинади.

Кислород дифторид — оч сарғиш тусли, захарли, унча актив бўлмаган газ. Кислород дифторидни H_2 , CH_4 ва CO билан аралашмаси учқун таъсирида кучли портлайди, Cl_2 , Br_2 ва I_2 билан аралашмаси оддий шарситда ўз-ўзидан портлайди. OF_2 ишқорлар таъсирида парчаласади:



Сув билан секин реакцияга киришиади, лекин сув буги таъсирида эса портлайди:



Кислород фторид босқа галоген кислоталар ёки тузларида эритмаларидан галогенларни сиқиб чиқаради:



Кислород дифторид таъсирида металллар ва металлмаслар оксидланади.

Диоксид дифторид O_2F_2 — оч сарғиш — қизил тусли қаттнк модда, термик беқарор, кучли оксидловчи ва фторловчи хоссага эга. Кўпгина моддалар дискассдифторид Силен аралаштириш натижасида портлайди. O_3F_2 ва O_4F_2 лар ёпишқоқ, оч қизғиш тусли суюқликлар булиб, фақат паст температурадагина мавжуд бўла оладиган, термик беқарор моддалардир. Хлорнинг Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 ва Cl_2O_7 таркибли кислородли бирикмалари маълум.

Хлор (I)-оксид Cl_2O — янги тайёрганган симоб (II)-оксидга хлор гази юбориш билан ҳосил қилинади. Cl_2O — оддий шароитда сарғиши қизил тусли газ, қиздирилганда ёки электр учкуни таъсирида Cl_2 ва O_2 ҳосил қилиб портлайди. Хлор (I)-оксиди сувда эритилганда сарғиши қизил тусли, матлум миқдорда гипрохлорит кислота HClO бўлган эритма ҳосил қиласади. Хлор (I)-оксиди ишқорлар таъсирида гипохлорит тузлар ҳосил қиласади. Гипохлорит тузлар кучли оксидловчидардир.



Хлор (I)-оксидга түғри келадиган кислоталар гипохлорит кислота, тузлари эса гипохлоритлар деб аталади. Гипохлорит кислота HClO хлорнинг гидролизи натижасида ҳосил бўлади:



Гипохлорит кислота бир негизли кучсиз кислотадир, осин парчаланади:



Гипохлорит кислота тузларини ишқор эритмаларига хлор таъсир эттириш усули билан ҳосил қилинади:



Хлорит кислота ангириди Cl_2O_3 , олинган эмас. Лекин уни фақатгина эритмалардагина мавжуд бұлған барқарор хлорит кислотаси олинган. Хлорит кислота күчсіз кислота, кучли оксидловчи. Үннің ҳосил қылған түзларини хлориттар деб аталған булып, сунда яхши эрийдиган рангсиз моддалардир. Хлориттар кислоталы мұхитда оксидловчи хоссасига эга. Қиздирилганданда портлаш ҳосил қилип парчаланади:



Хлор (IV)-оксиди KClO_3 га қайтарувчи сифатыда оксалат кислота иштирокида суюлтирилған H_2SO_4 таъсири әттириб олинади. Бу реакцияда ажрагиб чиқаёттеган CO_2 , ClO_2 ни суюлтириша ишлатылади.

Саноатда ClO_2 , натрий хлорат түзиге қайтарувчи сифатыда сульфит ангириди иштирокида сульфат кислота таъсири әттириб олинади:



ClO_2 — сарғыш-яшші тусли, үткір хидати, симметрик структуралық эга бұлған газ. ClO_2 — қутблы модда бұттани учун реакцияга киришиш кучли, ҳавода үз-үзидан шиддатлы порттайты, кучли оксидловчи. Ишқорлар билан хлорит ва хлораттар ҳосил қиласы:



Сүв битан хлорит ва хлорат кислота эритмаларини ҳосил қиласы:



Хлор (IV)-оксид әртмаси қоронғида барқарор, ёруғлик таъсирида сөккен-аста HCl ва HClO_3 ҳосил қилип парчаланади. Хлор (IV)-оксид ClO_2 га мувофиқ келедиган кислота олинган эмас.

Хлорат ангириди ClO_4 , олинган эмас. Лекин унга мос келадиган хлорат кислота HClO_4 мазжуд. Хлорат кислотаны барий хлоратта сульфат кислота таъсири әттириб сливади.



Хлорат кислота бир негизли кучли кислота, үз хоссалари билан HNO_3 кислотага үшшайды. Хлорат кислотаны хлорид кислота билан аралашмаси худди зар суви каби кучли оксидловчидир.



Хлорат кислота тузлары хлораттар деб аталади. Улар хлорга ишқор әртмасини таъсири әттириб, еки гипохлориттарни термик парчалаб ҳосил қилинади.



Хлораттар KClO_4 ёки NaClO_4 әртмаларини электролиз қылыш натижасыда ҳам ҳосил бұлады. Хлораттар сунда яхши эрийдиган, рангсиз, қиздирилганданда кислород ажратып парчаланадиган моддалардир:



Хлоратлар кучли оксидловчи бүлгани учун қайтарувчилар билан аралаштирилганды портловчи моддалар ҳосил булади.

Хлор (VI)-оксид паст температурада ClO_2 га озон таъсир эттириш натижасида ҳосил қилинади. Хлор (VI)-оксид оддий шароитда қизил-қорамтири тусли суюқлик, тоза ҳолда барқарор, органик моддалар таъсирида кучли портлайди, Хлор (VI)-оксид сувда эриши натижасида хлорат ва перхлорат кислоталары ҳосил қиласиди.

Хлор (VII)-оксид Cl_2O_7 — рангиз мойсимон суюқлик, сувда яхши эрийди, қыздырылганда ва зарб таъсирида портлайди. Ишқорлар таъсирида перхлорат тузлар ҳосил қиласиди. Хлор (VII)-оксидга мос келадиган перхлорат кислота перхлорат тузларга вакуумда сульфат кислота таъсир эттириб олинади. Перхлорат кислота ҳаевода ўз-ўзидан тутайдыган, термик бекарор, сувда яхши эрийдиган органик моддалар таъсирида тез парчаланадиган суюқлик. Бу кислота тузларини хлоратларни катализаторсиз парчалаб олинади. Хлорнинг кислородли кислоталарининг кучи хлорнинг оксидланиш даражаси ортиши билан ортади, оксидлаш хусусияти эса камаяди.

Бромнинг Br_2O , BrO_2 , BrO_3 ва Br_2O_7 таркибли кислородли биринчилари маълум.

Бром (I)-оксид Br_2O — күнғир қизғиши тусли суюқлик, қыздырылганда шиддатли парчаланади. Бром (IV)-оксид сариқ рангли қаттиқ модда, юқоги температурада бекарор, маълум шароитда вакуумда Br_2O ҳосил қилиб парчаланади. Бром (VI)-оксид BrO_3 оқ рангли, қаттиқ бекарор модда. Бром (VII)-оксид Br_2O_7 сқ рангли, сувда яхши эрийдиган қаттиқ модда.

Бромнинг гипобромит HBrO ва бромат HBrO_3 кислоталари бор. Гипобромит кислота бромни символ (II)-оксид иштироқида сувда эритиб олинади. Гипобромит кислота гипобромитлари термик бекарор бўлгани учун қиздирилганда диспропорцияланади:



Бромат кислота бўрий броматга суюлтирилган сульфат кислота таъсир эттириб олинади:



Бундан ташқари бромли сувга хлор таъсир эттириб ҳам бромат кислота олиш мумкин.



Бромат кислотага мос келадиган тузлар броматлар деб аталади. Броматлар бромитларни термик парчалаб ёки хлоратларга бромидлар таъсир эттириб слинади:



Техникада броматлар KBg ва $\text{NaB}\ddot{\text{o}}$ эртмаларини электролиз қилиб олинади.

Йоднинг J_2O ва J_2O_5 таркибли кислородли бирикмалари маълум. J_2O_5 —оқ рангли кристалл тузилишга эга булган барқарор модда. Перйодат кислотани термик парчалаш натижасида ҳосил қилинади. J_2O_5 — 300° гача барқарор, кейин йод ва кислород ҳосил қилиб суюқланади. У сув билан шиддатли реакцияга киришади:



J_2O_5 —кучли оксидловчи булғани учун H_2S , HCl ва CO лар билан реакцияга киришади:



Йоднинг гипойодит HJO , йодат HJO_3 ва перйодат HJO_4 таркибли кислородли кислоталари бор. Гипойодиг кислотанинг тузлари гипойодитлар жуда бекарор моддалар булиб, осоилик билан йодатларга айланади. Лекин гипойодитлар, кислотага қараганда барқарор моддалардир. Агар йодга ишқор таъсир эттирилса, аввал гипойодатлар, сунг улар йодатларга ва йодидларга парчаланади:



Гипойодит кислота ва унинг тузлари оксидловчилардир.

Йодат кислотани HIO_3 йодга ниграт кислота ёки хлорли сув таъсир эттириб ҳосил қилинади:



Йодат кислота сувда яхши эрйидиган рангсиз кристалл модда. Йодат кислотанинг тузлари йодатлар, броматлар ва хлоратлар каби нейтрал ва ишқорий эритмаларда оксидловчи хоссасини намоён қилмайди, зарба таъсирида портлайди. $HClO_3$ — $HBrO_3$ — HJO_3 қаторида кислоталарнинг барқарорлик даражаси чандан ўнгга томон кучаяди, оксидланиш хоссаси ва кислотанинг кучи сабайи боради.

Галогенлар бир-бирлари билан биришиб, асосан бирламчи ва учламчи бирикмалар ҳосил қиласи. Булардан $BrCl$, JCl , JCl_3 , JBg лардан бошқа барча бирикмалар фтор галогенлардир.

Бирламчи галогени бирикмаларнинг реакцияга киришиш хусусият кучли булиб, оксидловчи хоссасига эга, кўпгина эркин ҳолатдаги элементлар билан биришиб галогенидлар аралашмасини ҳосил қиласи. Улар сув таъсирида гидролизланади:



Учламчи галогенлараро бирикмалар сув таъсирида кучли портлаш ҳосил қилиб парчаланади. Галогенлараро бирикмалар ичida энг кўп тарқалгандар галогенфторидлардир. ClF ва ClF_3 , ни тўғридан-тўғри мис идицида 250° да хлорга фтор таъсир эттириб олиш мумкин.

ClF_5 ни ClF_3 га 250 атмосфера босимда 350° да F_2 таъсир эттириб олинади. Галогениторидлаф реакцияга киришиш хусусияти кучли бўлгани учун органикада фторлашда кенг қўлланилади. Галогениторидларнинг активлиги $\text{ClF}_3 - \text{BrF}_5 - \text{IF}_5 - \text{ClF} - \text{BrF} - \text{IF}_6 - \text{BrF}$ қатор бўйича чапдан ўнгга ўтган сари камайиб боради. Галогенлар ва уларнинг бирикмалари медицинада, фотографияда, озиқ-овқат саноатида, қишлоқ хўжалик зараркундаларига қарши курашишда, дизенфекция мақсадларида, портловчи моддалар олиш органик моддаларни синтез қилиш ва спектроскопияда ишлатилади.

18-БОБ. *d*-ЭЛЕМЕНТЛАР

18. 1. ҚУШИМЧА ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИННИГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

d-элементлар ҳар қайси катта даврда *s*- ва *p*- элементлар орасида-ги ўнта катақни ишғол қиласди. Бу элементларнинг умумий сони 33 та булиб, туртинчи, бешинчи, олтинчи даврларда ўнтадан ва еттинчи даврда эса уттадир. Қушимча группача элементларни оралиқ элементлар деб ҳам юритилади.

d-элементларда бир элементдан иккинчисига ўтилганда атомнинг сиртқи қаватидан битта ичкари қаватига ортиб борувчи бир электрон жойлаша боради. Бу элементларнинг химиявий ҳоссалари сиртқи ва ундан битта ичкаригига қаватларга жойлашган электронлар сонига боғлиқ булади. *d*-элементларнинг ўзига хос хусусияти улар атомларининг электрон тузилишига — сиртқи электрон қаватда кўпинча иккита *s*-электрони (баъзан, битта *s*-электрон) булиши билан характерланади. Бу элементлар атомларининг ионланиш энергия миқдори камлиги сабабли сиртқи электронлар ядро билан нисбатан бушроқ боғлангандир. Шунга кўра оралиқ элементлар ҳосил қилган бирикмаларида мусбат оксидланганлик намоён қиласди, бу уларнинг асосий группача металлари каби металлик хусусиятларга эга булишини тақозо қиласди. Аммо асосий ва қушимча группача металлари орасида маълум фарқлар ҳам мавжуд. Оралиқ элемент атомларининг сиртқидан олдинги электрон қаватларида электронлар билан тўлмаган *d*-сатҳча мавжуд булади. Оралиқ элементлар атомлари химиявий боғланиш ҳосил қилганда фақат ташки электронлар эмас, балки *d*-электронлари ҳам иштирок этади. Шу сабабли оралиқ элементлар учун асосий группача металларига қараганда ўзгарувчан валентлик характерли булади. Бунинг натижасида оралиқ элементларда барқарор комплекс бирикмалар ҳосил қилишга мойиллик кўпроқ сезилади.

Ҳар бир даврда асосий группача элементлари, яъни *s*- ва *p*-элементларида уларнинг тартиб номери орта борган сари атомлар ташкин электрон қаватида электронлар сони кўпая боради, бу типик металлардан металлмасларга ўтишга олиб келади. Оралиқ элементларда эса тартиб номерининг ортиши билан ташкин элект-

рон қаватларининг тузилиши деярли ўзгармайди, шунинг учун элементлар хоссалари ҳам асосий группача элементларнга қаранганд жуда секинлик билан ўзгаради. Скандий, титан, ванадий, хром ва марганецларда юқори оксидланганлик тартиб номери билан баравар бўлса, темирники олтига, кобальт, никель ва мисники учга ва рухники 2 га тенг бўлади. Бунга қараб моддалар барқарорлиги ҳам ўзгаради. TiO ва VO оксидларида титан билан ванадийнинг оксидланганлик даражаси +2 бўлиб, кучли қайтарувчи ҳисобланади. Лекин уларга ўхшаш мис ва рух оксидлари қайтариш хусусиятига эга эмас.

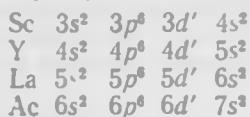
18. 2. СКАНДИЙ ГРУППАЧАСИ

III группанинг қўшимча группачасига скандий (Scandium) Sc, иттрий (ittrium), лантан (Lantanium) La ва актиний (Actinium) Ac киради.

Скандийнинг мавжудлигини Д. И. Менделеев 1870 йилда олдиндан айтиб берганди. Орадан тўқиз йил ўтгач, уни Л. Нильсон очади.

Скандий группачаси элементлари атомлари ташки электрон қаватларида иккитадан ва ундан кейинги қаватда эса тўқизтадан электрон сақлайди

Қўйида группача элементлари атомларининг ташки ва ундан олдинги электрон қаватлари тузилиши келтирилган:



Буларда тартиб номери ошган сари ионланиш энергияси (6,66 эВ дан 5,51 эВ гacha) камайиб боради, ион радиуси эса (0,083 дан 0,11 нм гacha) ортади. Группачанинг ҳар бир элементи ўзидан кейин тегишлича *d*-элементлар декадасини вужудга келтиради. Скандий группачаси элементларининг ўз бирималаридағи оксидланганлик даражаси кўпинча +3 га тенг бўлади.

Скандий, иттрий ва лантан ер қобиғида массаси бўйича $10^{-30\%}$ ни ташкил этади. Актиний анча кам тарқалган бўлиб, массаси бўйича $6 \cdot 10^{-10\%}$ атрофидадир.

Скандий группачаси элементлари уларнинг фторидларини (баъзан, хлоридларини) қайтариб олинади. Бирималари эса тузлари ёки оксидларидан турли йўллар билан синтез қилинади.

Скандий группачасининг элементлари эркин ҳолатда юқори температурда суюқланадиган оқ — кумушраиг металлар бўлиб, суюлтирилган анерганик кислоталар (HCl , H_2SO_4 ва HNO_3) да эрийди. Қиздирилганда кўпгина металлмаслар билан реакцияга киришади.

Гидроксидлари асосли хоссага эга. Қиздирилганда оксидларга ўтади. Лантан гидроксиди La(OH)_3 , кучли асослардан ҳисобланади. Скандий гидроксиди концентранган ишқор эритмасида гидроксоскандиятга (масалан, $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$) айланади. Группача элемент гидроксидларидан баъзилари

аморф ҳолда ҳам учрайди. Гидроксидлари элементтер тузларининг сувли эритмаларидан аммиак ёки ишқорлар билан чўктириб олинади. Булар элементларниң бешка биримларини олинда хомаше бўлиб хизмат қиласди.

Скандий группаси элементлари комплекс биримлар хосил қиласди. Масалан, скандий оксалат гексагидрати $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ёки $\text{MeSc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{Me}_2\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me — ишқорий металл) каби комплекслари скандийнинг галониди биримлари нейтрал ёки нордон эритмаларига оксалат кислота таъсириб хосил қилинади.

Скандий группачаси элементлари биримлари лазер материалари, электрон асбобларда катодлар, ЭҲМ ларда ишлатилувчи ферритлардан ясалувчи ёлдаб қолиш мосламалари каби ва бошқа соҳаларда қўлланилади.

18. 3. ТИТАН ГРУППАЧАСИ

Бу группача титан (Titanium) Ti , цирконий (Zirconium) Zr , гафний (Hafnium) Hf ва сунъий равишида олинган курчатовий (Kurchatovium) (Ku) ларни ўз ичига слади. Тўртинчи группа асосий группачаси металлари булган қалай ва қўроғиниларнига қараганда титан группачаси элементларида металлик хусусиятлар кучлирсқ бўлади.

Титан группачаси элементлари атомлари ташқи қаватда иккитадан, ташқаридан иккинчи қаватда 10 тадан электрон ушлайдики, буларнинг иккитаси d -сатҳада жойлашади. Шу сабабли ҳам титан группачасида металлар учун характерли оксидланганлик даражаси +4 га, кам ҳолларда +3 ва +2 га тенг бўлади. Цирконийда +1 ҳам бўлади.

Титан группачаси элементлари эркин ҳолатда типик металлар бўлиб, кўрининишидан пўлатга ўхшайди. Буларнинг ҳаммаси қийин суюқланувчан ҳаво ва сув таъсирига берилмайдиган оқ-кумушранг ялтироқ металлардир.

Титанинг табиатда масса сони 46—50 бўлган бешта изотопи маълум. Асосий минераллари рутил — TiO_2 , ильменит — FeTiO_3 , титаномагнетит — $\text{Fe}(\text{Fe}^{+3}\text{Ti})_2\text{O}_4$, перовскит — CaTiO_3 , лопарит — $(\text{Na}, \text{Ge}, \text{Ca})_2 \times (\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, ва титанит — $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$ лардир.

Цирконнинг икки минерали бор бўлиб, булар циркон ZrSiO_4 ва бадделент ZrO_2 деб аталади.

Гафний изоморф аралашма сифатида цирконий минералларида учрайди.

Титан унинг руда ёки концентратларидан диоксидига ўтказилиб, кейин хлорланади ва магний билан қайтариб хосил қилинади. Магний ўрнида баъзан натрий ҳам қўлланади. Цирконий, циркон рудасини $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ билан қиздириб ёки хлорлаб, кейин қайтариб олинади. Мана шу усул билан гафний ҳам ажратилади.

Хона температурасида титан HCl , H_2SO_4 , иссиқ ҳолдаги CCl_4COOH HCOOH , $(\text{COOH})_2$, қиздирилганда эса кислород (400—500°C), азот (600°C дан юқори) ва галонидлар (200°C) билан реакцияга киришади. Водород ва атмосфера газларини ютади.

Цирконий H_2O , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 ва ишқорлар таъсирига чидами. Кислород галогенлар билан реакцияга киришади, водород ва азотни ютади. Қиздирилганда HF эритмаси, концентрантган H_2SO_4 ва зар суви билан реакцияга киришади. Гафний химиявий хоссалари буйи-ча цирконийга яқин туради, курчатовий эса гафний аналогидир.

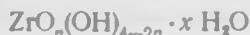
Титан группачаси элементлари антикоррозион материаллар тайёрлашда, ядро реакторларида, геттер сифатида, қотищмалар тайёрлашда, ракетасозлик, кемасозлик, химиявий аппаратлар ишлаб чиқариш каби ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилади.

Титан диоксиди TiO_2 — сувда ва суюлтирилган кислоталарда эримайдиган оқ кристалл модда. Кислота ва ишқорлик хоссалари кучсиз намоён бўлувчи амфотер оксидидир. Табиатда рутил, анатаз ва брукит номида уч модификацияда учрайди. Титан белилалари, эмаллар, шиша, глазурь, тўлдиргич ва пигмент тайёрлашда кенг қўлланилади.

Цирконий диоксиди ZrO_2 — химиявий реагентлар таъсирига берилмовчи ва термик кенгайиш коэффициенти ўта кичик бўлган бирикма. Керамик ва ўтга чидами буюмлар, эмаллар, маҳсус шиша глазурь, лазер материаллари ва қимматбаҳо тошлар бўлган фианитлар олишда қўлланилали. Қаттиқ холдаги электролит ва пъезоэлектрик сифатида хизмат қиласди.

Гафний диоксиди HfO_2 — 2780°C да эрувчи ва 5400°C да қайнайдиган бирикма. HF ва H_2SO_4 да эрийди. Ядро реакторларида бошқарувчи стержень, ҳимоя экранлари, маҳсус шиша ва ўтга чидами буюмлар тайёрлашда қўлланилади.

Цирконий гидроксидлари кристалл ёки гелсмон моддалар бўлиб, узгарувчан таркибли бўлади:



бу ерда: $n = 0 \div 4$

Булар ZrO_2 ва тоза цирконий олишда хомашё сифатида ишлатилиади.

Метатитанат кислота H_2TiO_3 ва ортотитанат кислота H_4TiO_4 нинг тузлари титанатлар деб номланади. Ишқорий металлар титанатлари 800 — 1000°C атрофида эрийди, сув билан гидролизланади. Икки валентли элементлар титанатлари янада қийинроқ эрийди, сувда эримайди ва фақат концентрантган кислоталардагина парчаланади.

Титан, цирконий ва гафний галогенидларида +2, +3 ва +4 га тенг бўлган оксидланганлик даражасини намоён қиласди. Me_2Ti ҳолатларида барқарор бўлади. Дигалогенидлари бекарор бўлиб, қайтарувчилик хусусиятига эга. Галогенидлар тутун шашкалари, Циглер — Натта каталлизаторлари компоненти, маҳсус шишелар тайёрлашда ва пайвандлаш ишларида флюс сифатида қўлланилади.

18. 4. ВАНАДИЙ ГРУППАЧАСИ

Бу группачага бешинчи группанинг қўшимча группачаси элементлари бўлган ванадий (Vanadium) V, ниобий (Niobium) Nb ва гантал (Tantalum) Ta киради. Атомларининг ташқи электрон қаватларида иккита

ёки битта электрон сақлаган ҳолда улар асосий группача элементларынан металлик хоссалари юқорилиги ҳамда водородлы биримләри түк лиги билан фаркландади.

Ванадий группачаси элементлары үз биримләрида күпинча +5 гатенг оксидланганлык даражасини намоён қилишади. Табиатда бу элементлар — патронит VS_3 , карнотит $K_2(UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, роскошит $KV_2(AlSi_3O_10) \cdot (OH)_2$, колумбит — танталит $(Ca, Na) \cdot (Nb, Ta)_2O_6$, пирохлор (Fe, Mn) $(Nb, Ta)_2O_6$, лопарит $(Na, Ge, Ca)_2(Ti, Nb, Ta)$ ва микролит $(Na, Ca)_2(Ta, Ti)_2O_6(F, OH)$ каби минераллар таркибларыда учрайди.

Ванадий шу элемент бүлгән шлаклардан, ниобий ва тантал эса оксидларни углерод билан қайтариб ёки электролиз қилиб олинади. Эркін ҳолдаги ванадий, ниобий ва тантал химиявый реагентлар таъсирiga унча берилмайды. Эріш температураларн юқорилиги сабаблы улар қиын өрүвчан металлар ҳисобланади.

Ванадий. Атом номери 23, атом массаси 50,9414. Табиатда иккى барқарор изотопи ^{50}V ва ^{51}V маълум. 1869 йили Г.Э. Роско томонидан олинган. Ер пүстлоғидаги массаси бүйича миқдори 0,015% ни ташкил этади.

Совет Иттифоқида ванадий таркибада ванадий бүлгән темир ва полиметалл рудалардан олинади. Одатда, рудаларда ванадийнинг темир билан қотишмаси бүлгән феррованадий ёки ванадий ангидриди V_2O_5 ҳолида олинади. Тоза ванадий металини V_2O_5 ёки VCl_3 ларни қайтариб ёки VCl_3 ни термик диссоцилаб ҳосил қилинади.

Тоза ҳолда ванадий кумуш күләнгән пластик металл, 1900°C да эрійди. Сув, денгиз суви, ишқорлар әртималар унга таъсир қылмайды. Туз ва суюлтирилган кислоталар әртималари (HCl , HNO_3 ва H_2SO_4) га ҳам бефәрқидир. 300°C дан юқорида ванадий хаво кислороди, галогенлар водород билан, 700°C дан юқорида эса азот ва углерод билан реакцияга киришади. Ванадий фторид кислота, нитрат кислота ва зар сувида эрійди. У үз биримләрида иккى, уч ва беш валентли бүлади.

Ванадийнинг VO , V_2O_3 , VO_2 ва V_2O_5 каби оксидларн маълум. Юқори оксида бүлгән V_2O_5 кислотали характерга эга, диоксиди VO_2 эса амфотердир. Қуйи оксидлари бүлгән VO ва V_2O_3 лар асос хоссаларига эга. Оксидлари орасида V_2O_5 ва унинг ҳосилалари ажамият касб этади.

Ванадий (V) оксиди ёки ванадат ангидриид V_2O_5 түк сарық рангли ишқорларда эриб, метаванадат кислотаси (HVO_3) ни ҳосил қиласади.

Ванадат ангидриид сульфат кислота олиш процессида катализатор сифатида, махсус шишалар, глазурь ва люминофорлар тайёрлашда құлланилади.

Ванадий гидроксид $V(OH)$, яшил рангли ипир-ипир чүкма ҳолида бүлади. Қыздырганда оксиддега үтади. Тузларидан ванадий сульфат $V_2(SO_4)_3$, сарық рангли күкүн бүлиб, сувда эримайды, ишқорий металлар сульфатларн билан құш тузлар ҳосил қиласади. Умуман уч валентли ванадий биримләри тез оксидланувчи моддалардан ҳисобланади.

Ванадий галогенлар билан қатор тузлар беради. Буларга VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 , VF_3 , мисол була олади. Суюқ ёки кристаллар бўлиб, элементлардан ёки ҳосилаларидан олинади. Ванадий окситрихлорид $VOCl_3$, сариқ суюқлик бўлиб, $-78^{\circ}C$ да қотади, $126,7^{\circ}C$ да қайнайди. Бензольда, петролей эфири, ацетон, спирт, сирка ангидридда эрийди, сувда гидролизланади. V_2O_5 билан $SOCl_2$ олинади. Ванадий окситрихлорид (ванадий хлороксиди) эпитетаксиал плёнкалар тайёрлашда қўлланилади.

Метаванадат кислота HVO_3 тузлари ванадатлар номи билан маълум. Пированадат, метаванадат ва ортованадатлар ҳосил бўлиши эритмадаги водород кўрсаткичига боғлиқ бўлади. Эритмада водород ионлари ошганда (RH камайганда) ванадатлар полимерланиши ва конденсаланиши натижасида уларнинг таркиби мураккаблашади.

Ванадатлар кучли ишқорий муҳитда водород пероксид билан резкцияга киришиб пероксованадатлар ҳосил қиласи.

Ванадий қуйин оксидлари кислоталар билан тузлар ҳосил қиласи. Булар ванадиллар номи билан маълум бўлиб, вакиллари сифатида ванадил сульфат $VOSO_4$, ванадил хлорид $VOCl_3$, ларни кўрсатиш мумкин.

Ниобий ва тантал. Ниобийнинг атом номери 41, атом массаси 92,9064. Унинг ягона табиий изотопи ^{93}Nb маълум. Ниобий ер қобигида массаси бўйича $2 \cdot 10^{-3}\%$ ни ташкил этади. Танталнинг атом номери 73, атом массаси 180,948. Табиатда икки изотопи — бири барқарор ^{181}Ta ва иккинчиси радиоактив ^{180}Ta бор. Кейинги изотопнинг ярим эмирилиш даври 10^{12} йилдан ортиқроқдир.

Танталнинг ер қобигидаги массаси бўйича миқдори $2 \cdot 10^{-4}$ ни ташкил қиласи.

Ниобий 1801 йилда Ч.Хатчет, тантал эса бир йилдан кейин А. Г. Экеберг томонидан очилган. Аммо тоза ниобий 1903 йили, тоза тантал эса 1907 йили олинди. Бу элементлар табиатда колумбиттанталит группасидаги (Fe, Mn) (Nb, Ta)₂O₆, пирохлор, (Ca, Na) (Nb, Ta, Ti)₂O₆ (OH, F), лопарит (Na, Ce, Ca)₂ (Ti, Nb, Ta) O₃ минераллар таркибидан учрайди.

Ниобий ва тантал оксидлардан юқори температурада қайтариш ёки электролиз йули билан олинади. Бу борада металларнинг комплекс фторидларидан ҳам хомашё сифатида фойдаланиш мумкин.

Ниобий билан тантал хоссалари жиҳатдан ванадийга ухшайди. Ниобий ва тантал атом ва ион радиусларининг бир хиллиги улар хоссаларининг ҳам ўзаро яқинлигидан дарак беради. Бу ҳар иккала элемент курранг пластик металл бўлиб, юқори температурада суюқланади. Механик хоссалари уларнинг тозалиги билан боғлиқ бўлади. Водород, азот ва кислород каби аралашмалар бу металларнинг муртлигини ошириб юборади.

Ниобий билан тантал агрессив муҳит таъсирига берилмайди. Уларга HCl , H_2SO_4 , $HClO_4$ ва зар суви таъсири қўлмайди. Металлар юзасида ҳосил бўлувчи ўта пишиқ ва химиявий мустаҳкам юпқа оксид плёнкалар уларни ҳимоя қиласи. Шу сабабдан шу оксид плёнка (Ti_2O_5) билан реакцияга кириша олувчи ёки унинг орасидан ўта олувчи бирималаргина танталга таъсири кўрсата олади. Бундай реагентларга фтор, водород фторид ва фторид кислота киради.

Ниобий ва танталнинг оксидланганлик даражаси асосан +5 га тенг, башлангичдан +1 дан +4 гача боради. Ҳар иккала элемент юқори температурада кислород, азот, углерод ва галоидлар билан реакцияга киришиди. Ниобий ва танталнинг юқори оксидлари Nb_2O_5 ва Ta_2O_5 кислота характеристига эга. Ишқорлар билан қиздирилганда ниобат ва танталатлар ҳосил бўлади. Ушбу оксидлар сувда эримайди. Улар қотишмалар тайёрлашда ярим ҳомашё, ўтга чидамли буюмлар, керметлар, ИК-нурларини ўтказмайдиган юқори синдириш коэффициентига эга бўлган шишалар компоненти сифатида қўлланилади.

Ниобий ва тантал галоидлари уларнинг оксидларига $SOCl_2$, SCl_4 ва S_2Cl_2 лар билан таъсир эттириб олинади. Олинган галоидлар қисман гидролизланганда оксигалоидлар ҳосил бўлади (масалан, $NoOCl_2$). Галоидли бирикмаларида NbJ_5 , $NbCl_5$, NbF_5 , $TaCl_5$, TaF_5 ва қатор комплекс бирикмалари — $Na[NbF_6]$, $K_2[NbF_6]$, $K_2[NbOF_6] \cdot H_2O$, $Na[TaF_6]$, $K_2[TaF_6]$, $Na_3[TaF_6]$ ҳамда бошқалар маълум. Булар металларни қоплашда ва тоза металлар олишда ишлатилиади.

Ниобий ва танталнинг NbS_2 , NbS_4 , NbN , NbC , $NbSi_2$, $NbGe$, $NbGa$, TaS_2 , $TaSi_2$, TaB_2 , TaC , TaN каби ва бошқа бирикмалари маълум. Булар юқори иссиқлик таъсирига чидамли қотишмалар, ўта сезувчан барометрлар тайёрлашда, телевизор трубкалари узатувчи нишонлари ишлаб чиқаришда ва бошқа соҳаларда қўлланилади.

Ниобий ва тантал ҳамда уларнинг бирикмаларидан яна электротехникада, машинасозликда, ядро энергетикасида, юқори температурали печларда, сунъий толалар саноатида ва медицинада фойдаланилади.

19 БОБ. ХРОМ ГРУППАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Хром группаси Д.И.Менделеев даврий системасининг олтинчи қўшимча группасига жойлашган бўлиб, хром Cr, молибден Mo ва вольфрам W ларни ўз ичига олади. Булар d-элементлар оиласига киради. Бу элементларнинг Cr — Mo — W қатори бўйига чапдан ўнгга ўтган сари ионланиш энергияси, атом ва ион радиуслари ортиб боради. Группача элементларнинг оксидланиш даражалари 0 дан +6 гача ўзгаради. Хромнинг оксидланиш даражаси +3, +6 тенг бўлган бирикмалари анча барқарор, молибден ва вольфрамда +6 оксидланиш даражасига эга бўлган бирикмалари барқарор моддалардир. Хром, молибден, вольфрамнинг координацион сонларин 6 ва 4 га тенг. Бу сонлар молибден ва вольфрамда 8 гача етади. Кўпгина d-элементларига ўхшаш Cr, Mo, W паст оксидланиш даражасига эга бўлганда катион комплекс бирикмалар, юқори бўлгандага эса анион комплекс бирикмалар ҳосил килиш хусусиятига эга. Шунинг учун уларнинг бирикмаларини кислотали хоссалари оксидланиш даражаси ортиб бориши билан кучаяди.

Табиатда учраши Cr, Mo, W лар табиатда асосан $Fe(CrO_2)_2$, хромит, $Pb(CrO_4)_2$ — хромат, MoS_2 — молибдениг, $Pb(MoO_4)_2$ — молибдат, $CaWO_4$ — щеелит ва $(Fe, Mn)WO_4$ — вольфрамит минераллари ҳолида учрайди. Хромни туртта, молибденни иккита, вольфрамни бешга табиий изотоплари маълум.

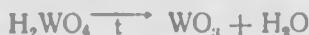
Олиниши. Таркибида хромитлар бұлған рудаларни қайтариб олинади.



Хром тузлағыннинг концентрланган эритмалари электролиз қилинганды катодда тоза хром жәрдаб өлинади. Cr_2O_3 ни водород атмосфера сида глюминий Силан қайташиб хром олиш мүмкін:

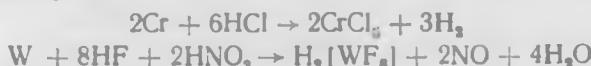


Хром галогениздарини (CrI_2 , CrI_3) чүглатылған хром сими орқали ҳайдаш усули Силан ҳам өлинади. Таркибида молибден бұлған рудалар бойитилади. Ҳосил қилинганды концентрат таркибида 40 — 50 % молибден бұлғади. Концентраттар кислород иштирокиде оксидланади, натижада MoO_3 ҳасыл бұлғади. Ҳасыл бұлған MoO_3 руда билан аралаштырылған бұлғади. Бу арглашмани аммиаклы сұвда эритиб, $(\text{NH}_4)_2\cdot\text{MoO}_4$ ҳосил қилинади. Ҳосил бұлған $(\text{NH}_4)_2\cdot\text{MoO}_4$ ни термик парчалаб, тоза MoO_3 ажратып олиб, водород билан қайтарилади. Ҳосил бұлған Mo күкүн ҳолда бұлғади, уни юқори температурада суюқлантирилиб металл ҳолига айлантирилади. Вольфрам сиын учун сыйыттылған вольфрам рудасы сода билан аралаштырылған, юқори температурада суюқлантирилади, натижада ҳосил бұлған Na_2WO_4 чүктірилади. Чүкма ажратылғач, кислотада эритиб H_2WO_4 га айлантирилады. Ҳосил бұлған вольфрамат кислотаны термик парчаланади:



Сүнгра WO_3 га чүглатылған күмир таъсир эттириб ёки водород оқынмада. қайтариб вольфрам ажратып олинади.

Хоссалары. Хром группаси элементлари қаттық, юқори температурада суюқланадын металлардың. Бу элементларнинг химиявий активилгиги $\text{Cr} = \text{Mo} = \text{Wo}$ қаторида чапдан үнгга томон камайып борады. Масслан: хром суюқлантирилған HCl ва H_2SO_4 дан водородни сиқып чиқара олади. Вольфрам эса фақатгина қайнасқ фторид да нитрат кислоталар аралашмасыда эрнайди:



Хром концентрланған HNO_3 да H_2SO_4 кислоталарда пассивланади.

Күкүн ҳолатда хром, молибден да вольфрам оксидловчылар иштирокиде суюқлантирилған ишқорлар билан реакцияга киришади:



Одатдаги шарситда бу группача элементлари пассив бўлиб, фақат фтор Силан реакцияга киришади. Қиздирилганды күпгина металлмаслар билан Сирикади.

Бирикмалари. Хромнинг асосан $\text{CrO}_3\text{Cr(OH)}_3$, CrS , CrCl_3 таркибли иккى валентли бирикмалари маълум. Лекин бу моддалар бекарор, кислород таъсирида тезда оксидланади:



Икки валентли $\text{Cr}(\text{OH})_2$ асосли хоссага эга булиб, сувни ҳам қайтарида, нам ҳавода оксидланади, фақат кислоталар билан реакцияга киришади.



Икки валентли хромнинг галогенли бирималари аммиакда эриб аммиакат комплекс бирималар ҳосил қиласди:



Хромнинг валентлиги учга тенг бўлган бирималари барқарор моддалардир. $\text{Cr}(\text{II})$ нинг комплекс бирималарида ички сферанинг алмашиниш реакцияси жуда шиддатли кузатилади.

Хром (III)-оксид Cr_2O_3 яшил рангли, юқори температурада суюқланадиган кукун, структура тузилиши корундникига ўхшаш. Хром (III)-оксиди хром металлини қиздириб, кислород таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади:



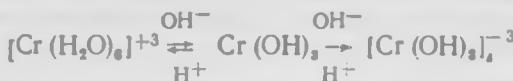
Хром (III) тузларига ишқор таъсир эттириб, ҳосил бўлган чўкманни қиздириш орқали ҳам Cr_2O_3 ҳосил қилиш мумкин. Юқори температурада Cr_2O_3 , инерт, лекин одатдаги шароитда амфотер хоссага эга. Шунинг учун кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришади:



Хром (III) тузлари эритмасига ишқор таъсир эттириб, хром (III)-гидроксидини чўқтириш мумкин. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -- амфотер хоссага эга, кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришади:



Бу реакцияларни қуйидаги умумий тенгламалар билан ифодалаш мумкин:



Хром (III) нинг тузлари рангли моддалар булиб эритмалардан кристалл гидратлар ҳолида ажralиб чиқади, буларга $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; ва $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4$ мисол бўла олади. Хром (III)-сульфид Cr_2S_3 хоссалари жиҳатидан худди алюминий сульфидга ўхшайди. Хром (III)-сульфидни сувли эритмала чўқтириб ҳосил қилиш мумкин эмас, чунки у осонгина $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ва H_2S ҳосил килиб гидролизга учрайди.

Хром (III) валентли тузлари амин, ацидо— ва аквакомплекс бирикмалар ҳосил қиласы. Бу бирикмалар эритмада ҳам, кристалл ҳолатда ҳам барқарор моддалардир. Аквакомплекс бирикмаларда ички сферадаги сувмолекулаларининг жойланышы қараб уларнинг ранги үзгариб боради:



Хром (III)-аммиакат комплекс бирикмалари қаттың ҳолатда барқарор, сувли эритмаларда эса секин-аста парчаланади:



Хром (III) нинг жуда күп анион комплекс бирикмалари маълум булиб, улар хромитлар деб аталади. Хромит комплекс бирикмалар, асосан қўйидаги усуллар билан ҳосил қилинади:



Молибден (III) ва вольфрам (III) бирикмалари беқарор моддалардир. Хром (VI)-о кисид CrO_3 — түк қизил тусли кристалл модда, сувда эриши натижасида фақат эритмалардагина мавжуд бўлган хромат ва бихромат кислоталар ҳосил қиласы:



CrO_3 — юқори температурада беқарор, кислород ажратиб Cr_2O_3 га айланади, органик бирикмаларни оксидлайди, спиртлар билан хромат кислотанинг эфиirlарини ҳосил қиласы. Бу моддалар кучли портловчилардир.

Хромат ва бихромат кислоталар ҳосил қилган тузлари барқарор моддалар бўлиб, хроматлар ва бихроматлар деб аталади. Хром (VI) бирикмалари кучли оксидловчилар бўлиб, қайтарилганда уч валентли хром бирикмаларига айланади:



Хроматлар нейтрал ва ишқорий муҳитда барқарор бўлиб, кислотали муҳитда бихроматларга айланади.



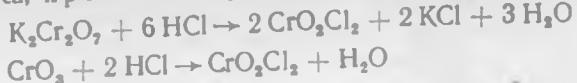
Бихроматлар ишқорий муҳитда ёки ишқорий металларнинг карбонатлари таъсирида хроматларга айланади:



Ишқорий металларнинг хромат ва бихроматлари сувда яхши эрийдиган кристалл моддалардир. Лекин оғир металларнинг хроматлари ва бихроматлари сувда ёмон эрийдиган моддалар бўлгани учун уларни алмашиниш реакцияси орқали ҳассил қилинади:



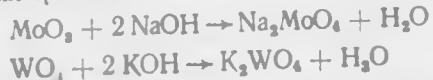
Агар бихроматларга ёки хром (VI)-оксидига газ ҳолдаги водород хлорид юборилса, хромил хлорид ҳосил булади:



Хромил хлорид ҳавода ўз-ўзидан тутайдиган, түқ-қизил рангли консюклик, сув таъсирида осон гидролизланадиган модда. Уни концентранган сульфат кислота иштирокида бихроматларга ишқоцкан: мумпий металлар хлоридларини таъсир эттириб ҳам олиш мумкин:



Молибден (VI)-оксид MoO_3 оқ-сарғыш тусли модда булиб, ўзи-нинг хоссалари жиҳатидан CrO_3 , дан фарқ қиласи. Вольфрам (VII)-оксид WO_3 сарғыш тусли кристалл модда, сувда эримайди. Шунинг оқсидларини ишқоручун уларни молибден ва вольфрамат тузларини, оксидларини ишқоруда эритиб ҳосил қилинади.



Молибдат ва вольфраматларга кислота таъсир эттириб молибдат H_2MoO_4 ва вольфрамат H_2WO_4 кислоталарини ҳосил қилиш мумкин. Хромат, молибдат ва вольфраматлар ва уларнинг эритмалари захарли моддалардир.

Хром, молибден, вольфрам ва уларнинг бирималари металлургияда аъло сифатли пӯлат ишлаб чиқаришда, юқори температурада суюқланадиган иссиқликка ва ўтга чидамли буюмлар олишда, даракет техникасида, электр вакуум асбобларидаги катод тайёрларашда, коррозияга чидамли химиявий асбоблар олишда, бўёқчилик, медицина ва органик моддаларни синтез қилишда ишлатилиди.

20-БОБ. МАРГАНЕЦ ГРУППАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Марганец группасини марганец Mn , технеций Tc ва рений Re ташкил қиласи. Бу элементларнинг ташкил электрон қаватларидан $d^5 \cdot s^2$ валент электронлари мавжуд. Шунинг учун бу элементларнинг оксидланиш даражаси 0 дан +7 гача ўзгаради. Марганец учун характерли оксидланиш даражаси +2, +4 ва +7 га тенг. Технеций ва ренийда характерли оксидланиш даражаси +7 дир. Бу группача элементларнинг бошқа оксидланиш даражасига эга бўлган бирималарини бекарор моддалардир. Бу группача элементларнинг координацион сонлари, асосан 6 ва 4, бундан ташкири технеций ва ренийда 7.8 ва 9 га тенг бўлиши мумкин. Бу элементларнинг оксидланиш даражаси ортиши билан, уларнинг анион комплекс бирималар ҳосил қиласи.

иши хусусияти кучайди. Технеций ва ренийларнинг атом ва ион радиуслари бир-бирига яқин бўлиб марганецдан фарқ қиласи.

Табиатда учраши. Бу группача элементлари табиатда, асосан MnO_2 — пиrolюзит, $3 \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ — браунит, $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ манганит, MnCO_3 — родохрозит, Mn_3O_4 — гаусманит, CuReS , жезказгенит ва бошқа минераллар ҳолида учрайди. Технецийнинг табиатда учрайдиган минераллари маълум эмас, фақат сунъий усулда ҳосил қилинади.

Олинishi. Марганец электр печларида алюмотермик ва силикотермик усуллар билан олинади:



Бундай усул билан олинган Mn унча тоза бўлмай, оксидлар билан аралашган булади. Лекин бундай аралашмалар саноатда ўтга ва иссиқликка чидамли материаллар олишда асосий хомашё ҳисобланади. Тоза ҳолдаги марганец унинг икки валентли тузларини электролиз қилиб олинади. Технеций элементи фақат сунъий усулводород билан қайтариб олинади:

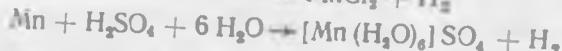


Бундан ташкири рений элементини унинг перренат тузларини электролиз қилиб ёки водород оқимида қиздириб олинади.



Кўп миқдорда рений олишда атом саноати чиқиндиларидан фойдаланлади.

Хоссалари. Марганец — оч-кулранг тусли мурт металл. У тўртта кристалл тузилиши модификацияга эга. Технеций — кумушсимон ялтироқ металл, гексагонал структурада кристалланади. Рений — кулранг кумушсимон, ялтироқ эластик металл, гексагонал структурада кристалланади. Бу элементларнинг химиявий активлиги $\text{Mn} = \text{Tc} = \text{Re}$ қаторидан чапдан ўнгга ўтган сари камайиб боради, чунки кучланишлар қаторида Mn водородгача жойлашган бўлса, Tc билан Re ундан кейин жойлашган. Марганец суюлтирилган HCl ва H_2SO_4 кислоталар билан актив реакцияга киришиб, всдородни сиқиб чиқариши билан бирга катион аквакомплексларини ҳосил қиласи.



Технеций ва рений элементлари нитрат кислотада эриб, анион комплексларини ҳосил қиласи.



Марганец нитрат кислота таъсиридан пассивланади, у аммоний хлорид ўшилган сувда яхши эриди:



И
-
-
-
-
-
-

Марганец айниңса күкүн ҳолатда химиявий актив металл, қыздырылғанда кислород, олтингугурт, фосфор, углерод, азот ва галогенлар билан реакцияға киришади. Алюминий, суръма, мис ва ҳоказо металлар марганец силикан ферромагнит қотищмалар ҳосил қиласы.

Технеций үзининг химиявий хоссалари жиҳатидан ренийга күпроқ, марганецга камроқ үхшайды. Технеций зар сувида ва $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ аралашмасыда эрийди, кислород оқимида оксидланиб, Te_2O_5 ҳосил қиласы. Технеций ва рений юқори температурада қыздырылғанда кислород, олтингугурт ва галогенлар силикан реакцияға киришади.

Бирималар и. Марганец ва рений элементлари карбонил бирикмаларида оксидланиш даражалари нолға тенг болади. Бундай бирикмалар ковалент боғланишининг донор-акцептор механизми асосида ҳосил болади. Бундай химиявий боғланиш ҳосил булишида элементлар ўзларининг буш d — орбиталларига, карбонил молекуласидаги боғланишда иштирок этмаган электрон жүфтларини жойлаштиради. Бу элементларнинг одатдаги шароитда барқарор болған сариқ рангли $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ рангиз $\text{Te}_2(\text{CO})_{10}$ ва $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ таркибли осон ҳайдаш мүмкін болған карбонил бирикмалари маълум. Марганецни паст валентлик намоён қиласидан Сирикмалари ичиде иккى валентли бирикмалари энг күп тарқалган. Бирикмаларнинг кўпчилиги сувда яхши эрийдиган моддалардир. Марганец (II) тузлари сувда эриши натижасида $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ таркибли аква комплекслар ҳосил қилиб диссоциланади. Марганец (II) оксид ва гидроксиди химиявий хоссалари жиҳатидан амфотер моддалардир. Улар оксидланиш даражасини ўзгартирмасдан, кислоталар билан реакцияға киришиб комплекс бирикмаларни ҳосил қиласы.



Ишқорлар билан узоқ вақт қаттиқ қыздырылғанда реакцияға киришиб анион комплекс бирикмалар ҳосил қиласы.



Бу комплекс бирикмалар сувли эритмаларда тулиқ диссоциланади. Шунинг учун бу реакцияни оддий шароитда вужудга келтириш мүмкін эмас. MnO — кулранг яшит тусли, ярим ўтказгич хоссага эга болған модда. Уни MnO_2 ни водород атмосферасида қыздыриб ёки MnCO_3 ни термик парчалаб ҳосил қилинади. MnO сувда эримайдиган модда болғани учун унинг гидроксидини билвосита усулда, яъни марганец (II) тузларига ишқорлар таъсири әттириб ҳосил қилинади.



Ҳосил болған $\text{Mn}(\text{OH})_2$ чўкмаси, қайтарувчи хоссага эга болғани учун ҳаводаги кислород молекуласи таъсирида тезда қорайиб қолади:



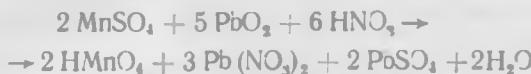
Марганец (II) бирикмалари аммиак таъсирида аммиакат комплекс бирикмалар ҳосил қиласы. Бундай комплекс бирикмалар сув таъсирида осон парчаланади.



Марганец (II) бирикмалари ишқорий металлар тузлари билан комплекс Сирикмалар ҳосил қиласы:



Марганец (II) бирикмалари кислотали мұхитда күчли оксидловчиларап таъсирида марганец (VII) гача қайтарилады:



Технеций ва ренийнинг икки валентли бирикмалари бекарор моддалардир. Марганецнинг түрт валентли бирикмалырыдан әнді барқарорлары MnO_2 ва MnF_4 лардир.

Марганец (IV)-оксиди MnO_2 — түқ қорамтири тусли куқун модда, оддий шароитта сувда әримайды, жуда инерт, қиздирилғанда кислоталар ва ишқорлар билән реакцияга киришады. Марганец (IV)-оксид күчли оксидловчи хоссага әга бүлгани учун қиздирилғанда кислоталарни оксидлейді:



Марганец (IV)-оксид ишқорлар ёки асослы оксидлар билан аралаштириб суюқлантирилғанда мангантлар ҳосил қиласы:



Марганец (IV)-оксид күчли оксидловчиларап билан мангантлар ва перманганатлар ҳосил қиласы;



Технеций ва ренийларнинг TeO_2 , ReO_2 , TeF_4 , ReF_4 , M_2ToO_3 , M_2ReO_3 таркибли барқарор бирикмалары маълум. Марганецнинг (VI) валентли бирикмалари бекарор моддалардир. Лекин мангантлары MnO_2^{-2} иони ҳолидә анчагина барқарорлашады. Мангантларнинг сувдаги әртималары күчли ишқорий мұхитдегі мавжуд бұла олади, лекин суюлтирилғанда диспропорцияланады:



Марганец (VI)-бирикмалари күчли оксидловчи. Лекин күчли оксидловчиларап таъсирида перманганатларга айланады.



Технеций ва ренийнинг олти валентли бирикмалари анчагина барқарор моддалардир. Уларнинг кислота хоссасига әга бүлгани фторид, хлорид, оксид ва оксигалогенид бирикмалари мавжуд. Бу элементларнинг олти валентли галогенидлары ишқорий металларнинг галогенидләри билан анион комплекс бирикмалар ҳосил қиласы;



Бу галогенидлар ұтто ишқорий мұхитда ҳам диспропорцияланады:



Технекий ва ренийнинг олти валентли бирикмалари марганец бирикмалига қараганда осон оксидланадиган моддалар бўлгани учун, ҳатто нам ҳаво таъсирида ҳам оксидланади:



Марганецни Mn_2O_7 , ва MnOF_3 таркибли етти валентли бирикмалари мавжуд. Технекий ва ренийлар эса галогенид, оксигалогенид бирикмалар ҳосил қиласди.

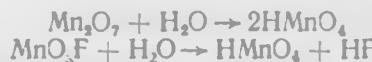
Марганец (VII)-оксид Mn_2O_7 — яшил қора тусли, ёғсимон суюқлик. Марганецнинг перманганат тузларига концентрланган сульфат кислота таъсири эттириб ҳосил қилинади:



Бу реакцияда эҳтиёт чоралари курилмаса, ҳосил бўлган Mn_2O_7 кучли портлаш ҳосил қилиб парчаланади.



Технекий (VII)-оксид Te_2O_7 , ва рений (VII)-оксид Re_2O_7 , анчагина барқарор, кристалл тузилишга эга бўлган сариқ ранги моддалардир. Уларни металларга кислород таъсир эттириб, тўғридан тўғри олиш мумкин. Марганец, технекий ва ренийлар MnO_3F , TcO_3F , ReO_3F таркибли етти валентли оксигалогенид бирикмалар ҳосил қиласди. Бу бирикмалар кислота хоссасига эга бўлган моддалардир. Бу элементларнинг оксидлари ва оксигалогенидлари сув таъсирида кислоталар ҳосил қиласди:

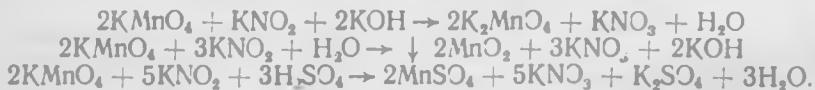


Бу элементлар кислоталарининг кучи $\text{HMnO}_4 = \text{HTcO}_4 = \text{HReO}_4$ — қатор бўйича чапдан ўнгга ўтган сари кучсизланиб боради. Бу кислоталар ҳосил қилувчи тузлар сувда яхши эрийдиган моддалар бўлиб, кучли оксидловчилардир. Булар ичida KMnO_4 лабораторияда ва техникада кенг қўлланилади.

Калий перманганат KMnO_4 — сувсиз ҳолатда ромбик системада кристалланади, қиздирилганда осон парчаланади;



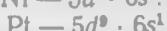
Калий перманганат кучли оксидловчи бўлгани учун, муҳитга қараб турлича қайтарилади:



Ишлатилиши. Марганец, технекий, рений ва уларнинг бирикмалари олий сифатли пўлатлар олишда, электротехникада, медицинада, вакуум техникада, органик моддаларни синтез қилишида, иссиқликка ва ўтга чидамли буюмлар олишда қўлланилади.

21-БОБ. ТЕМИР ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Темир группачаси элементларига темир — Fe, кобальт — Co, никель — Ni ва платина — Pt киради. Бу группача элементларининг характерли ташки электрон қаватлари қуйидагича тузиленган:



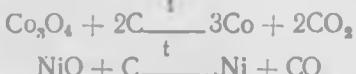
Бу группача элементлари ичиде платина баъзи хоссалари билан қолган элементлардан фарқ қылгани сабабли уни алоҳида кўриб ўтамиш. Темир, кобальт ва никелнинг оксидланиш даражаси + 2 ва + 3 бўлиб Fe — Co — Ni қаторида чапдан ўнгга томон + 3 даражали бирималарнинг мустаҳкамлиги пасади. Fe^{2+} ионидан Ni^{2+} га ўтганда радиуси ки-чиқлашади. Шунинг учун Ni(OH)_2 нинг асослик хоссаси Fe(OH)_2 га қараганда кучсизdir. Fe(OH)_2 , Co(OH)_2 ва Ni(OH)_3 лар амфотер хоссаларга эга бўлган моддалардир. Fe^{2+} — Co^{2+} — Ni^{2+} қаторида чапдан ўнгга ўтган сари бирималарининг қайтарувчилик хоссалари камаяди. Fe^{3+} — Co^{3+} — Ni^{3+} қаторида чапдан ўнгга ўтган сари бирималарнинг оксидловчилик хоссалари кучаяди.

Табиятда учраши. Темир табиятда асосан Fe_3O_4 — гематит, Fe_3O_4 — магнетит, $\text{HFeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — лимонит, FeCO_3 — сидерит, FeS_2 — пи-рит минераллари ҳолида учрайди. Кобальт CuCoS_4 — корролит, Co_2S_4 — линнеит, CoAsS — кобальтни минераллари ҳолида, никель эса (Fe, Ni), S_8 — пентланит, NiAs — никелин, $\text{Ni}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_3 \cdot 4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — гарниерит минераллари таркибида учрайди.

Олинши. Тоза ҳолдаги темир, унинг карбонил бирималарини термик парчалаб ёки тузлари эритмаларини электролиз қилиб олинади:



Кобальт ва никель оксидларига чўглатилган кўмир таъсир эттириш ёки уларнинг хлорид ва сульфат тузларини электролиз қилиш йўли билан соғ ҳолда ажратиб олинини мумкин:



Бундан ташқари, бу элементлар гидроксидларининг аммиакли эритмаларига юқори босимда водород таъсир эттирилганда ҳам бу металлар эркін ҳолатда ажратиб чиқади.

Хоссалари. Тоза ҳолдаги темир-кумуш кулранг тусли ялтироқ металл, α -Fe ва γ -Fe модификацияга эга. Темир 910°C гача ҳажмий марказлашган кристалл панжара тузилишига, ундан юқори температурда эса ёклари марказлашган кристалл панжара тузилишига эга.

Кобальт — оч сарғиш-кўкимтир тусли металл. Паст температурда (430°C гача) гексагонал кристалл панжара тузилиши ундан юқори температурда эса ёклари марказлашган куб системада кристалланади.

Никель — оқ-кумушсимон ялтироқ металл, ёқлари марказлашган куб системада кристалланади.

Тоза ҳолда темир нам ҳавода занг ҳосил қилиб оксидланади, галогенлар билан бирикіб галогениллар ҳосил қиласы. Темир концентрланған HNO_3 ва H_2SO_4 кислоталарда пассивланади. Қиздирилғанда S, P, C, Si, As, NH₃ лар билан реакцияға киришади.

Кобальт — оддий шароитда ҳаво таъсирига чидамли, қиздирилғанда CoO парда ҳосил қилиб оксидланади. Қуқун ҳолдаги кобальт суюлтирилған кислоталарда эрийди, одатдаги шароитда фтордан ташқары ҳамма галогенлар билан реакцияға киришади, қиздирилғанда S, P, As билан бирикмалар ҳосил қиласы.

Никеллинг сирти 800°C да оксидланади, суюлтирилған HCl , H_2SO_4 кислоталарда секин эрийди, HNO_3 кислотада тез эрийди, концентрланған HNO_3 да пассивланади, галогенлар билан реакцияға киришади. Темир, кобальт ва никель элементларига ишқорлар таъсир этмайды.

Бирикмалари. Темир FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 таркибли оксидлар ҳосил қиласы. Fe_2O_3 — одатдаги шароитта барқарор мадда, қиздирилғанда Fe_3O_4 ва FeO га айланади. Кобальт ва никель кислород таъсирида оксидланғанда CoO ва NiO таркибли барқарор оксидлар ҳосил қиласы. Лекин улар Co_2O_3 ва Ni_2O_3 таркибли оксидларга ега.

Бу элементларнинг оксидлари сувда эримайдын моддалар бүлгани учун уларнинг E(OH)_2 ва E(OH)_3 таркибли гидроксидлари билвосита усулда олинади. Темир, кобальт ва никель элементларнинг (II)-оксидлари асос хоссага ега булып, қайтарувчи хоссалари Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} — қаторда камайып боради. Шунинг учун темир (II)-гидроксидни фақаттана кислородсиз мұхитта чуктириш мүмкін, чунки кислород таъсирида оксидланиб, темир (III)-гидроксидга айланади:



Кобальт (II)-гидроксид ҳосил бўлиш реакцияси иккى босқичда боради. Биринчи босқичда сувда эримайдын кўк рангли асосли туз ҳосил бўлади:



Иккинчи босқичда тўйинган ишқор таъсирида пушти рангли кобальт(II)-гидроксид чўммага тушади. Ҳосил бўлган чўмка ҳаво таъсирида секинаста оксидланиб $\text{Co}(\text{III})$ гидроксидга айланиши туфайли қорамтириранга эга бўлади. Никель (II) ва кобальт (II)-гидроксидлар кислотали мұхитда оксидловчи таъсирига чидамли, ишқорий мұхитда галогенлар таъсирида оксидланади:



Темир (II) бирикмалари эса кислотали мұхитда ҳам оксидланади:



Темир (III), кобальт (III), никель (III)-гидроксидларнинг оксидлаш хоссалари Fe^{3+} — Co^{3+} — Ni^{3+} қатор бўйича ортиб боради:



Темир (III)-гидроксидни, унинг уч валентли тузлари эритмасига ишқорлар таъсир эттириб ҳосил қилиш мумкин. Кобальт (III) ва никель (III)-гидроксидлари эса уларнинг икки валентли гидроксидларини оксидлаб ҳосил қилинади. Темир(III)-гидроксид сувда амалда эрнмайдиган, кислоталарда ва қайноқ концентранган ишқорларда эрийдиган оқ ранги модда:



Темир, кобальт, никель металлари юқори температурада водородни ўзида эритади. Бу металлар таркибида водород бўлиши, уларни механик хоссаларини камайишига сабаб булади. Лекин темир, кобальт ва никелларни ЭН₂ ва ЭН₃ таркибли беқарор гидридлари маълум.

Темир, кобальт, никель қиздирилганда галогенлар билан бирикib ЭГ₂ ва ЭГ₃ таркибли галогенидлар ҳосил қиласди. Бу галогенидлар, ишқорий металларнинг галогенидлари билан қушалоқ тузлар ва комплекс бирикмалар ҳосил қиласди.

Темир, кобальт, никель элементларининг азот билан ҳосил қиласган бирикмалари барқарор бўлмаган моддалардир. Булардан энг барқарори темир нитритдири. Темир, кобальт, никель юқори температурада углерод билан бирикib Fe₃C, Co₃C, Ni₃C таркибли металл карбидлар ҳосил қиласди. Булардан темир ва углерод системаси суюқланиш диаграммасида углероднинг массаси 5% гача етади. Темирга секин-аста углерод қушиб борилса, унинг суюқланиш температураси аввал камаяди, кейин углерод миқдори ортиши билан яна кутарилади, натижада эвтетик қотишма ҳосил бўлган ҳолатда, унинг таркиби 4,2% C, ва 95,8% Fe га тўғри келади. Таркибидаги углерод миқдори 4,2% дан ортиқ бўлган суюқ қотишма совитилса, цементит — Fe₃C ҳосил булиб, кристалланади.

Темир таркибидаги углероднинг массасига қараб ҳар хил таркибли пулатларнинг турлича механик хоссаларга эга бўлишини изоҳлаш мумкин. Fe, СО, Ni лар ва пулат таркибида олтингугурт ва фосфорнинг бўлиши уларнинг механик хоссаларига салбий таъсир кўрсатади. Шунинг учун металлар олтингугурт ва фосфордан яхши тозаланади.

Ишлатилиши. Темир, кобальт, никель ва уларнинг бирикмалари металлургияда, ўтга ва иссиқликка чидамли қотишмалар олишда, ракеталарнинг газ турбиналарини тайёрлашда, атом техники, бўёқчилик, медицина, қишлоқ хўжалиги, керамика, шиша ва цемент саноатида ва органик моддалар синтезида қўлланилади.

21.1. ПЛАТИНА ОИЛАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Платина оиласи элементларига рутений — Ru, осмий — Os, родий — Rh, иридий — Ir, палладий — Pd ва платина — Pt киради. Бу элементларнинг ҳаммаси тарқоқ оғир металлардир. Бу элементларда қўйидагича характерли электронлар мавжуд:

Ru — $4d^7 \cdot 5s^1$
 Rh — $4d^8 \cdot 5s^2$.
 Pd — $4d^{10}5s^0$.
 Os — $5d^6 \cdot 6s^2$
 Ir — $5d^7 \cdot 6s^2$
 Pt — $5d^9 \cdot 6s^1$.

Бу элементларнинг электрон формулаларидан кўриниб турибдик, улар узларининг d -орбиталларидағи электронлар сонини 10 тага етказишга иштилиб боради.

Платина оиласи элементлари жуда кўп сунъий радиоактив изотоплар ҳосил қиласиди. Бу металлар табиатда түгма ҳолда ёки кўпгина подир металлар билар аралашган қотишмалар ҳолида учрайди. Бундан ташқари, PtAs_2 , (Pt , Pd , Ni) S таркибли минераллари ҳам маълум.

Олинши. Платина оиласи элементларини олишда асосан мис, никель, сульфид рудалардан фойдаланилади. Бу рудалар флотация усулни билан бойитилади. Ҳосил қилинган концентратдан мис ва никель ажратиб олинади. Қолган аралашмани куйдиреб, концентранган сульфат кислота билан ишлов берилади. Ҳосил бўлган чўкмани зар суви таъсирида эритиб, қиздирилади. Натижада чўкма таркибидаги металлардан платина $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, олтин $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, иридий $\text{H}_3[\text{IrCl}_6]$, рутений $\text{H}_2[\text{RuCl}_6]$, палладий $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$, родий $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ эритмага ўтади, осмий эса оксид ҳолида чўкмада қолади. Эритма фильтранади, чўкмага юқори температурада кучли оксидловчи таъсир эттириб OsO_4 гази ҳосил қилинади. Ҳосил бўлган газни ишқорнинг сувдаги эритмасида йигилади. Эритмага аммиак ва аммоний хлорид аралашмаси таъсир эттириб, осмийни $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ҳолида чўктирилади. Чўкмага H_2 таъсир эттириб, эркин осмий қайтарилади.

Рудага ишлов бериш натижасида ҳосил бўлган фильтратга қайтарувчи таъсир эттириб биринчи навбатда олтин ажратиб олинади. Қолган маҳсулотга NH_4Cl таъсир эттириб платинанинг $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ таркибли қийин эрийдиган комплекс тузи ҳосил қилинади, сўнгра қиздириб тоза платина, ажратиб олинади:



Фильтратга нитрат кислота қўшиб эритма буғлатилади ва иридий хлорид ҳолида чўктирилади. Қолган эритмага қайтарувчи таъсир эттириб палладий ва родий $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$; $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ ҳолида ажратиб олинади. Бу комплекс бирикмалар қиздириб эркин металлар ҳосил қилинади.

Хоссалари. Платина оиласи элементлари оқ-кулранг тусли ялтироқ металлардир. Осмий ва иридий юқори температурада суюқланади. Рутений ва осмий жуда қаттиқ, лекин муртдир. Родий, палладий ва платина у қадар қаттиқ эмас, лекин жуда қовушқоқ, осон яссиланади. Шунинг учун улардан юпқа пластинкалар ва ингичка симлар тайёрлаш мумкин. Рутений — оддий шароитда кислота ва ишқорлар таъсирига чидамли, қиздирилганда кислоталар билан реакцияга киришади. Кукун ҳолатда NaOCl эритмаси билан реакцияга киришади. Қиздирилганда F_2 , Cl_2 , Br_2 , S , Se , Te , Po лар билан бирикади. Осмий қаттиқ ҳолатда кислота ва ишқорлар таъсирига чидамли, суюқлантирилган ишқорлар билан сувда эрийдиган би-

рикмалар ҳосил қиласи. Кукун ҳолатдаги осмий қиздирилганды HNO_2 , H_2SO_4 , F_2 , Cl_2 , S , Se , Te , Po лар билан реакцияга киришади. Родий — қаттың ҳолатда ҳамма кислоталар, ишқорлар ва зар суви таъсирига чидамли. Кукун ҳолатда қайноқ H_2SO_4 , HBr , NaClO лар билан реакцияга киришади, 600°C дан юқори температурада F_2 , Cl_2 , Br_2 , S , Se лар билан бирикади.

Палладий — $600 - 800^\circ\text{C}$ да ҳавода PdO ҳосил қилиб оксидланади. H_2 ни үзига ютиб олади. Палладий қайноқ концентранган H_2SO_4 , HNO_3 ва зар сувида эрийди, $400 - 600^\circ\text{C}$ да галогенлар, B , Si , S , P лар билан бирикади.

Иридий — ҳавода 2300°C температурада ҳам барқарор, кислоталар, ишқорлар ва зар суви таъсирига чидамли. Кукун ҳолатда суюқлантирилган Na_2O_2 , BaO_2 лар билан, қиздирилганды эса F_2 , Cl_2 , Br_2 , O_2 , S , Se , Te , Po лар билан реакцияга киришади.

Платина — ҳаво таъсирига чидамли, юқори босим ва юқори температурада қикман оксидланади, кислота ва ишқорларда эримайди. Фақатгина зар сувида эрийди, суюқ Br_2 да секин эрийди, $400 - 500^\circ\text{C}$ дан юқори температурада галогенлар, P , S , C , Si , Se лар билан бирикади.

Бирималар. Платина оиласи элементларининг қуйидаги кислородли бирикмалари маълум.

RuO_2 — кўкиш қорамтири тусли кристалл модда, рутенийга юқори температурада кислород таъсири эттириб, ёки RuS_2 ва RuCl_3 ларни окси деб ҳосил қилинади. Рутений (IV)-оксид 700°C да кислород ажратиб парчаланади.

RuO_4 — оч-сарғиши тусли, учувчан кристалл, жуда заҳарли, ўтқир ҳидга эга бўлган модда. Бу оксид, рутений тузларига кислотали мұхитда кучли оксидловчилар HJO_4 , KMnO_4 , KBrO_3 таъсири эттириб ҳосил қилинади. RuO_4 — CCl_4 ва суюқлантирилган H_2SO_4 да яхши эрийди, 180°C дан юқори температурада қиздирилганды кучли портлаш ҳоил қилиб RuO_2 ва O_2 га парчаланади, ишқорларда қуйидаги реакция асосида эрийди:



OsO_2 — жигарранг-қорамтири тусли модда. Осмий металини NO билан ёки OsO_4 ни қиздириб ҳосил қилинади. OsO_2 қиздирилганды OsO_4 ва O_2 ҳосил қилиб диспропорцияланади.

OsO_4 — рангиз, учувчан кристалл, ўтқир ҳидга эга бўлган жуда заҳарли модда. Органик моддалар таъсирида осон қайтарилади. Бу оксид кислоталарда оз микдорда эрийди, кучли оксидловчичи, ишқорларда эриб $\text{OsO}_4(\text{OH}_2)^{-2}$ таркибли ионлар ҳосил қиласи:



Ru_2O_3 — жигарранг тусли корунд типидаги модда. Рутений (I, I)-нитратларини қиздириш натижасида ҳосил бўлади, кристаллгидрат бўлгани учун $\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ таркибига эга. Бу оксид ишқорий мұхитда кучли оксидловчилар таъсирида $\text{RuO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ га айланади.

JrO_4 — тўқ қорамтири жигарранг тусли кукун, кристаллгидрат бўлгани учун $\text{Jr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ таркиби эга. Бу оксидни иридиини $\text{K}_2[\text{JrCl}_6]$ таркибли комплекс бирикмаларини Na_2CO_3 билан аралаштириб қиздириш натижасида ҳосил қилинади.

JrO_3 — қора рангли кристалл, $\text{Jr}(\text{OH})_4$ ни азот атмосферасида қиздиріб ёки $\text{Na}_2[\text{JrCl}_6]$ таркибли комплекс бирикмаларига ишқор таъсир этириб ҳосил қилинади. Бу оксид сувда, кислота ва ишқорларда, 800°C дан юқори температурада парчаланади.

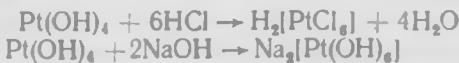
PdO — яшил қорамтири тусли кристалл, кислота ва ишқорларда эримайды, фақат концентранган HBr билан реакцияга киришади. Палладий металыга $800 - 850^\circ\text{C}$ да кислород таъсир этириб ёки $\text{Pd}(\text{OH})_2$ ни 500°C да қиздиріб ҳосил қилинади. PtO_2 — түк жигарранг-қора тусли кристалл, сувда, кислоталарда эримайды. Термик бекарор, 200°C дан юқори температурада парчаланади. Бу оксид $\text{Pt}(\text{OH})_4$ ни термик парчалаб ҳосил қилинади.

$\text{Ru}(\text{OH})_4$; $\text{Os}(\text{OH})_4$ — қора рангли аморф моддалар, сувда, суюлтирилган кислота ва ишқорларда, концентранган HNO_3 , HClO_4 , H_2O_2 ларда эримайды, зар сувда парчаланади. $\text{Rh}(\text{OH})_3$ — сариқ рангли аморф модда, термик бекарор, 200°C дан юқори температурада парчаланади, сувда эримайды. Родининг (III) валентли тузларига ишқор таъсир этириб олинади.

$\text{Jr}(\text{OH})_2$ — құнғир тусли, қисман кристалл ҳоссага әга булған модда, сувда эримайды, суюқлантирилганда кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришади. Бу оксид палладий (II) тузларини гидролиз қилиб ёки палладийни суюқлантириб, Na_2O_2 таъсирида ҳосил қилинади.

$\text{Pt}(\text{OH})_2$ — қоға рангли чүкма, сувда эримайды, кислоталар таъсирига чидамли, суюқлантирилган ишқорлар билан қисман реакцияга киришади.

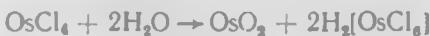
$\text{Pt}(\text{OH})_4$ — түк құнғир рангли чүкма, сувда эримайды, амфотер ҳоссага әга, лекин кислотаси бирмунча устун туради. Кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришиб, анион комплекс бирикмалар ҳосил қиласы.



RuS_2 — түк яшил тусли кристалл, 1000° да парчаланади, ишқорлар ва қайноқ H_2SO_4 билан реакцияга киришмайды. Юқори температурада инерт газ атмосферасида рутенийга олтингүргүт таъсириб ёки $\text{K}_4[\text{Ru}_4\text{Cl}_{10}]$ ва $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ таркибли комплекс бирикмаларига 80°C да Na_2S таъсириб ҳосил қилинади. Рутенийнинг $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$, таркибли зангори рангли кристалл ва $\text{Ru}(\text{CO})_6$ таркибли суюқ учувчан карбонил бирикмалари маълум. Бу бирикмалар сувда эримайдиган, органик эритувчиларда яхши эрнйидиган моддалар бўлиб, металлар, керамика, шиша сиртларини рутений билан қоплашда ишлатилади.

RuCl_3 — түк қорамтири тусли кристалл, сувда эримайды, карбонил атмосферасида рутенийга хлор таъсир этириб олинади.

OsS_4 — түк қорамтири тусли кристалл, сувда, кучсиз кислоталар, ишқорлар ва концентранган HNO_3 , H_2O_2 , HClO_4 ларда эримайды, зар сувда парчаланади. Срганик моддаларни синтез қилишда ишлатилади. OsCl_4 — қизғиши — қорамтири тусли кристалл, гигроскопик сув ва водород хлоридда гидролизланыб, комплекс бирикмалар ҳосил қиласы, органик эритувчиларда эримайды.



PtCl_2 — құнғир-яшил тусли кристалл, 550°C да парчаланади, сувда ва органик эритувчиларда әримайды. Юқори температурада платинага хлор таъсир эттириб ёки $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ни термик парчалаб ҳосил қилинади. Органик моддаларни синтез қилишда катализатор сифатида ишлатилади. Платина силаси элементлари халқ ұжылнгыда ақамиятлы комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусиятiga эга.

Ишлатилиши. Платина силаси элементлари ва уларнинг бирикмалари аммиакин оксидлашда, парафин ва олефин углеводородларни гидроизомерлашда, газларни CO ва N_2 дан тозалашда, юқори температураны үзгашда ишлатиладиган термопаралар олишда, химиявий чидамти идишлар олишда, медицина асбоблари тайёрлашда, конденсатор ва резистор материалдарини ясашда, металлар сиртнин қолпашда ишлатилади.

22- БОБ. МИС ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Мис группачаси элементлары Cu — мис, Ag — кумуш, Au — олтн қиради. Бу группача элементлари атомларининг ташқи электрон қаватыда s^1 электронлари мавжуд бўлишига қарамасдан d -элементлар оиласига қиради. Чунки бу элементларни валент электронлари фақатгина s -электронлар бўлмасдан d -электронлари ҳам иштирок этади. Шунинг учун бу элементларнинг оксидланиш даражаси фақат $+1$ бўлмасдан, мисники $+1$, $+2$, олтинники $+3$, кумушники эса $+1$ га тенг бўлган бирикмалари барқарордир. Кумушнинг -1 валентли бирикмалари барқарор бўлишига сабаб $4d^{10}$ электрон конфигурацияси мис ва олтн элементлариниң қараганда анча мустаҳкам бўлгандигидандир.

Табиатда учраши. Мис табиатда асосан Cu_2S — мис ялтироғи, CuFeS_2 — колчедан, Cu_2O — куприт, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ — малахит, соф кумуш қурғошин, рух, кадмий ва бошқа металларнинг сульфидли минераллари билан аралашган ҳолда ёки Ag_2S — аргенит, AgCl — кумуш хлорид, Ag_2SbS_3 — пирафирит, Ag_3AsS_3 — прустит минераллари ҳолида учрайди. Олтн бу группача элементлари ичиде энг тарқоқ ва нодир металл ҳисобланади. Шунинг учун олтн асосан түфма ҳолда ёки Au_2Te — калаверит минерали ҳолида учрайди.

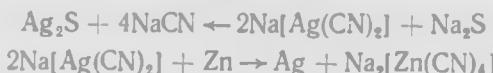
Олининиши. Таркибида мис бўлган рудалар флотация қилиб бойнитилади. Ҳосил бўлган концентратни кислород атмосферасида куйдирилади. Концентрат таркибидаги темир оксидлари ва кераксиз жинсларни шлак ҳолида ажратиб олинади. Таркибида мис кўп бўлган аралашма қайта кислородни атмосферада суюқлантирилади. Натижада мис рудасининг оксидланган қисми билан оксидланмаган қисми реакцияга киришиб хомаки мис қайтарилади. Ҳосил бўлган хомаки мис рафинация қилиб, электролиз қилиш натижасида мис метали ажратиб олинади:



Бундан ташқари, мис гидрометаллургия усулида ҳам олинади. Бу усула таркибида мис бўлган рудани қайноти сульфат кислота ёки уни аммиакли аралашма билан ишланади. Натижада руда таркибидаги мис CuSO_4 ёки $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ҳолида эритмага ўтади. Эритмага темир

таъсир эттириб ёки уни электролиз қилиб, эркін ҳолда мис металы ажратиб олинади.

Кумуш рудаси асосан құрғошин рудалари билан аралашган ҳолда булади. Шунинг учун таркибида кумуш бұлған рудалар суюқлантириліп, усти очиқ ванналарда кислород таъсирида оксидланади. Натижада құрғошин PbO ҳолида суюқлантирилған аралашма юзига қалқыб чикади, кумуш эса оксидланмай металл ҳолида чүкмәге тушади. Бундан ташқары, суюқлантирилған рудаларға рух таъсир эттирилади. Кумуш рухда құрғошниң дагига қараганда яхши эриб, Ag₂Zn, ҳесілда чүкмәге тушади. Ҳосил бұлған чүкманы дистилляция қилиб кумуш ажратиб олинади. Сульфидли рудалардан кумуш ажратиб олишда, суюқлантирилған массасы натрий і цианид таъсир эттириб, ҳосил бұлған кумуш комплекс Сирнімасини рух ғылал қайтариб металл ажратиб олинади:

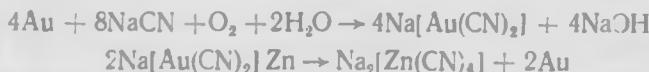


Олтын асосан қойындағы усулдар билан олинади:

1. Таркибида олтын бұлған құмдан олтын олишда, құмни бир нечта қосқычда ювилади. Натижада солищтирма массасы кам бұлған құм ювилиб, олтын эса чүкіб қолади.

2. Таркибида олтын бұлған руданы суюқлантириб симоб билан аралаштирилади. Симоб үзіде фақат олтынни эритиб, амальгама ҳосил қилади. Ҳосил бұлған амальгаманы термик парчалаб, эркін металл ҳолида олтын ажратиб олинади.

3. Таркибида олтын бұлған рудалар бойитилади. Ҳосил бұлған концентратни KCN ёки NaCN эритмаси білән ишланади. Натижада руда таркибада олтын комплекс бирикмә ҳолига айланади. Ұнға рух таъсир эттириб, ҳосил бұлған олтынни рафинация қилиб металл ҳолида ажратиб олинади:



Хоссалар и. Мис — қызығыш тусли эластик металл, ёқлары марказлашган куб системадағи кристалл панжарага эга. Оддий шаронтда қуруқ ҳавода оксидланмайды. Лекин нам ҳавода, CO₂ иштирокида усти күкариб қолади:



Мис қыздырылғанда кислород таъсирида оксидланады, Cu₂O CuO таркибли бирикмалар ҳосил қилади ва галогенлар, олтынгүргүрт, селенлар билан реакцияға киришади. Мис HNO₃ ва H₂SO₄ кислоталарда эрийди:



Күмүш—октангли ялтыроқ құмшоқ металл, оддий шаронтда ҳавода оксидланмайды, озон ва водород сульфид эритмаси билан реакцияға киришади. Кумуш қыздырылғанда концентрланған H₂SO₄, HNO₃, KCN ва H₂O₂ аралашмасы ҳамда суюқлантирилған KOH ва KNO₃ аралашма-

лари билан реакцияга киришади, галогенлар, олтингугурт, селен, теллур булгари билан сирикади.

Олтин — сарғыш рангли юмшқ меттал, одатдаги шарситда оксидланмайды. Қиздирилганда галогенлар билан реакцияга киришади. Олтин H_2SO_4 билан HNO_3 , ва HNO_3 , билан $NaCl$ аралашмалариди, зар сувида, селенат кислотада эрийди:



Бирималари. Мис бромид $CuBr$ — рангсиз кристалл, нам таъсирида яшил рангга эга, сувда эримайды. Қайноқ $CuSO_4$ ва KBr ёки $NaBr$ эритмасига SO_2 таъсир эттириб ҳосил қилинади. Органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

Мис (I)-оксиди Cu_2O — қызил рангли кристалл, сувда эримайды. Җүглатилган мис металига кислород таъсир эттириб ёки мисни ғирвалентли түзларига ишкөр эритмасини таъсир эттириб ҳосил қилинади. Cu_2O — мис купороси олишда, шиша, керамика ва глазурлар тайёрлашда пигмент сифатида ишлатилади.

Мис (I)-сульфид Cu_2S — қора рангли кристалл, сувда эримайды, юқори температурада суюқланадиган бұлғани учун металтургияда ишлатилади.

Мис (II)-гидроксид $Cu(OH)_2$ — күкиш яшил тусли аморф модда, қиздирилганда парчаланади, сувда эримайды. Мис тузларига ишкөр эритмаси таъсир эттириб ҳосил қилинади. Шиша, керамика, эмаль, глазурлар таркибида пигмент сифатида ишлатилади.

Мис (II)-бромид $CuBr_2$ — қора рангли кристалл, сувда, ацетонда яхши эрийдиган гигроскопик модда. Водород бромид эритмасига Сио ёки $CuCO_3$ таъсир эттириб олинади. Фотографияда, органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

Мис (II)-хлорид $CuCl_2$ — жигарранг-сарғыш тусли, сувда, спиртда, ацетонда яхши эрийдиган кристалл модда. Мис (II)-оксидде хлорид кислота ёки $CuSO_4$ ва $BaCl_2$ таъсир эттириб ҳосил қилинади. Органик моддаларни синтез қилишда, газламаларни бұяшда ишлатилади.

Мис (II)-оксид CuO — қора рангли кристалл, сувда эримайды, электролитлір тайёрлашда пигмент сифатида ишлатилади.

Мис (II)-сульфид CuS қора рангли кристалл, сувда эримайды. Мис тузлари эритмасига водород сульфид таъсир эттириб ҳосил қилинади. Бүеклар таркибіде пигмент сифатида ишлатилади.

Мис (II)-сульфат $CuSO_4$ — күкиш тусли кристалл, сувда яхши эрийди. Мис (II)-оксид ёки мис (II)-гидроксидде сульфат кислота таъсир эттириб ёки CuS ни кислород иштироқида пишириш натижасыда ҳосил қилинади. $CuSO_4$ гальванотехникада, газламаларга ва терига ишлов берішда, бүекчілікта, электрслитлар тайёрлашда, фотографияда ишлатилади.

Кумуш бромид $AgBr$ — оч сарғыш тусли кристалл, сувда эримайды. Кумушга бром таъсир эттириб ёки $AgNO_3$, ва KBr нинг сувли эритмасини аралаштыриб олинади. Фотографияда ғрупликка сезгир қоғозлар олишда ишлатилади.

Кумуш (I)-оксид Ag_2O — жигарранг-қорамтири тусли кристалл, сувда эримайды, ёруглик таъсирида тезда парчаланади. Кумуш нитратга суюлтирилган ишқор таъсири эттириб чўктирилади. Органик моддаларин синтез килишда, газларни CO дан тозалашда фойдаланилади.

Кумуш нитрат AgNO_3 — оқ рангли, сувда, спиртда яхши эрийдиган кристалл, органик бирикмалар таъсирида кумуш металига осон қайтарилади. Кумуш нитрат фотографияда, медицинада ва аналитик химиядаги ишлатилади.

Кумуш хлорид AgCl — оқ рангли чўкма, сувда эримайды, ишқорий металларнинг цианидларида, тиосульфат ва NH_4OH эритмаларида, концентрантланган нитрат кислотада яхши эрийди. Кумуш хлорид фотографияда, детекторлар олишда, спектрометрияда ишлатилади.

Олтин (III)-хлорид — қизил рангли кристалл, термик бекарор, сувда, хлорид кислотада яхши эрийди, эфирларда ёмон эрийди. Металларнинг сиртини слтн билан қоплашда, керамика ва шишаларга пардоз беришда кўлланилади.

23-БОБ. РУХ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

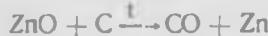
Рух группачаси элементларига рух — Zn , кадмий — Cd ва симоб — Hg киради. Бу элементлар атомларининг ташки электрон қаватида s^2 электронлари мавжуд. Шунинг учун бу элементларнинг оксидланиш даражаси +2 га тенг. Лекин симобининг оксидланиш даражаси +2 га тенг бўлган жуда кўп бирикмалари маълум. Бундай бирикмалари димерланган бўлиб, — $\text{Hg}-\text{Hg}$ — бояганиш мавжудлиги исботланган. Рух, кадмий ва симоб атомлари узларининг сиртқи қаватидан олдинги қаватидаги электронларини бермайди. Бу жиҳатдан мис группачаси элементларидан фарқ қиласди. Рух, кадмий ва симоб II группанинг асосий группача элементлари каби актив эмас. Бунга сабаб, асосий группача элементлари билан қушимча группача элементларининг иокланиш потенциали ва ион радиуслари бирбиридан кескин фарқ қилишидир. Металларнинг кучлаништар қаторида рух билан кадмий водороддан олдинда турган булишнга қарамасдан, сурдан водородни сиқиб чиқара олмайди, чунки бу металларнинг сиртида мустаҳкам оксид парда мавжул. Бу элементларнинг рух-кадмий-симоб қаторида металлик хоссалари камайиб боради.

Табиатда учраши. Рух табиатда асосан вюрцит ZnS , смитсонит ZnCO_3 , кгламин $\text{Zn}_4[\text{Si}_4\text{O}_10](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, цинкит — ZnO , кадмий гринконит CdS , отавит CdCO_3 , симоб эса түфма ҳолда ва киноварь HgS , лиенингтонит $\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$, колорадоит Hg_3Te минераллари ҳолида учрайди.

Олининши. Рух рудаси флотация усули билан бойитилиб, концентрат ҳосил қилинади. Ҳосил бўлган рух концентратини ёндириб рух оксид олинади:



Рух оксидини углерод билан қайтариб рух ҳосил қилинади:



Гидрометаллургия усули билан рух олишда, күйдирилган рух рудаси сульфат кислотада эритилади. Натижада ҳосил булган $ZnSO_4$ эритмасини электролиз қилиб, рух ажратыб олинади.

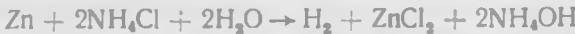
Кадмий техникада рух билан Ծирға олинади. Таркибида кадмий булган руда сульфат кислотада эритилади. Ҳосил булган $CdSO_4$ ни рух билан қайтариб әки уни электролиз қилиб кадмий ажратыб олинади. Симоб техникада пиromеталлургия усулда HgS дан олинади. Бунинг учун симоб рудаси кислород таъсирида күйдирилади. Натижада ҳосил булган HgS термик бекарор бүлгани учун, у әркін симобга парчаланиб кетади:



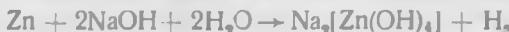
Бұғ ҳолида ҳосил булган симоб махсус идишга йигилиб, кейин ҳайдаш йұлы билан тозаланади. Симобни олишда баъзан HgS га темир ёки кальций таъсир эттириш реакциясидан фойдаланиш мүмкін:



Хоссалар и. Рух кумуш ранг оқ металл, одатдаги шароитта мұрт, ҳаво ва сув таъсирига чидамли. Қиздирилганда рух сувни парчалайди. Эритмада водород ионларининг ортиши билан рухнинг сиртидаги оксид парда емирилади, натижада унинг химиявий реакцияга киришини активлашади. Ҳатто аммоний хлорид тузининг гидролизи натижасыда ҳосил бүлган водород ионлари рухнинг әриш процессинің тезларатади:



Рух амфотер металл бүлгани учун кислоталар ва ишқорлар билан реакцияга киришэді:



Рух нитрат ва концентранган сульфат кислоталар билан жуда актив реакцияга киришади. Рух жуда суюлтирилган нитрат кислотаны аммоний ионигача қайтаради:



Кадмий оқ рангли ялтироқ, юмшоқ металл. Кадмий ҳавода оксидланганда унинг сирти оксид парда билан қоплзінади. Кадмий юқори температурада жуда актив металл, кислоталарда ихши әрійди, ишқорларда әримайды. Чунки $H_2 + 2OH^- \xrightleftharpoons[2e^-]{\text{ }} 2H_2O$ системанинг стандарт оксидланиш потенциали $Cd + 2OH^- \xrightleftharpoons[2e^-]{\text{ }} Cd(OH)_2$ системанинг стандарт оксидланиш потенциалидан катта. Шунга асосланып водород кадмийга нисбатан кучли қайтаруучидир. Шунинг учун кадмий ишқорий мұхитда H^+ ионини әркін водородға қайтара олмайды. Юқори температурада

кадмий актив металл, галогенлар билан бирикиб галогенидләр җосил қиласы.

Симб одатдаги температурада суюқ ялтироқ металл, қаттың ҳолатда α -Hg ва β -Hg модификацияга эга. Симб буги ниҳоятда захарлы. Симб, рух ва кадмийдан сирмунча фарқ қиласы. У рухга қарағанда секин оксидланади. Лекин олтингүргүт ва галогенлар билан одатдаги шарситда бирикади. Симб қайноқ сульфат кислотада, зар сувида ва нитрат кислотада әрийди:



Симб ортиқча миқдорда олинса суюлтирилган нитрат кислота таъсирида $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ җоси.1 бұлади.



Симб күп металларни ўзида әритади. Бундай әритмалар — амальгамалар деб аталади. Амальгамалар одатдаги температурада суюқ ёки юмшоқ булиши билан бошқа қотишмалардан фарқ қиласы. Амальгамаларни физик-химиявий текшириш натижасыда уларнинг баъзилари интерметалл бирикмалар эканлиги, баъзилари қаттың әритма, баъзилари суюқ әритма эканлиги аниқланган.

Бирикмалари. Рух оксид ZnO — оқ рангли кукун, ZnCO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ларни термик парчалаб ёки ZnS ни күйдиріб җосил қилинади. Рух оксид ниҳоятда термик барқарор амфотер модда, кислота ва ишқорларда яхши әрийди. Рух оксид көмеккада, бүек тайёрлашда, медицинада, резина, шиша, керамика саноатыда, электроникада ярим үтказгичлар тайёрлашда ишлатылади.

Кадмий оксид CdO — жигарранг түсли аморф ва кристалл модификацияга эга бұлган модда, сувда әримайды. Ҳавода аста- секин оқаради, чүнки ҳаводан CO_2 ни ютиб CdCO_3 га айланади. Кадмий оксид, кадмийнн ёки CdS ни оксидлаб ҳамда $\text{Cd}(\text{OH})_2$, CdCO_3 ларни термик парчалаб җосил қилинади. Пұлат сиртими қоплашда ишлатылади. Симб (II)-оксид — HgO сариқ ёки кизил рангли модификацияларға эга бұлган кристалл модда, сувда әримайды. Қиздирілганды парчаланади:



Сариқ модификацияга эга бұлган HgO химиявий актив, уни симб түзлары әритмасыга K_2CO_3 ёки ишқор таъсир эттириб җосил қилиш мумкін:



ёки



Кизил симб (II)-оксид $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ни термик парчалаб җосил қилинади:



Симб (II)-оксид химиявий препаратлар олишда оксидловчи сифатида, бүекчиликта пигмент тайёрлашда ишлатылади.

Рух ва кадмий гидроксидлари оқ рангли, сувда эримайдиган чүкма. Уларни рух ва кадмий тузларига ишқор таъсир эттириб ҳосил қилинади. Кислоталарда, ишқорларда ва аммиак эритмасида яхши эрийди:



Симоб гидроксидларини, унинг тузларига ишқор таъсир эттириб ҳосил қилиб бўлмайди, чунки парчаланиб, оксид ҳолида чўкади:



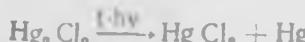
Рух, кадмий ва симоб (II) нинг нитратлари, сульфатлари, перхлоратлари, ацетатлари сувда яхши эрийдиган моддалардир. Бу моддаларнинг эритмалари заҳарлидир. Симоб (I) тузларининг кўпчилиги сувда эримайдиган моддалардир. Фақатгина сувда эрийдиган ва симобнинг бошқа тузларини слища ишлатиладиган бирикмаси $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ дир.



Симоб (I) тузларини, симоб (II) тузларини қайтариб ҳам олиш мумкин:



Симоб (I) тузлари диспропорцияланиш хоссасига эга бўлиши билан характерлидир. Парчаланиш тезлиги анион характеристига боғлиқ. Масалан, Hg_2Cl_2 анчагина барқарор, фақатгина ёруғлик таъсирида қиздирилганда парчаланади, сульфид эса оддий шэроигда шиддатли парчаланади.



Кадмий ва симоб (II) галогениidlари, цианиidlари рух ва бошқа элементларнинг тузларига қараганда кам диссоциланиб, бу хосса Cl^- — Br^- — I^- — CN^- қаторида камайиб боради. Бунга сабаб, бундай бирикмаларда элементлар орасидаги ковалент boglaniш кучи ортиб боришидир. Кадмий ва симобнинг хлорид, бромид, йодид, цианинг ва роданид бирикмаларининг комплекс бирикма ҳосил қилиш хусусияти Cl^- — Br^- — I^- қаторида ортиб боради, рухда эса камайиб боради. Масалан, симоб (II)- нитрат эритмасига калий йодид таъсир эттирилса, симоб (II)- йодид чўкмага тушади:



Чўкмага калий йодидни ортиқча миқдорда таъсир эттирилса, у комплекс бирикма ҳосил қилиб эринб кетади:



Симоб (I) галогениidlари сувда эримайдиган моддалардир.

Рух хлориднинг концентрангаган эритмаси гидролиз натижасида комплекс бирикма ҳосил қиласди:



Шунинг учун рух хлорид эритмаси металларни пайвандлашда, сиртида оксид пардэсини тозалашда ишлатилиди:



Рух, кадмий ва симоб (II) сульфидлар сувда эримайдиган моддалардир. Бу эргамаларнинг сульфидларини эрувчалик кўпайтмалари $\text{Zn} - \text{Cd} - \text{Hg}$ — қиторида камайиб бориши билан уларнинг кислоталарда эриши камайиб боради. Масалан, рух сульфид суюлтирилган хлорид кислотада, CdS эса фақат концентрангаган HCl да, HgS эса қайноқ концентрангаган сульфат кислотада эрийди. Рух, кадмий сульфидларидан симоб (II) сульфид ишқорији металларнинг сульфидларида эриши билан фарқ қиласди.



Ишлатилиши. Рух, кадмий, симоб ва уларнинг бирикмалари металларнинг сиртини рухлашда, медицинада, тўқимачилик, шиша, керамика саноатида, паст температурада суюқланадиган қотишмалар тайёрлашда, атом техникасида, барометр, термометр, люменофор лампалар ишлаб чиқаришда, гальваник элемент ҳосил қилишда, нодир металларни рудадан ажратиб олишда ишлатилиди.

24- БОБ.-ЭЛЕМЕНТЛАР

24. 1. ЛАНТАНОИДЛАР (ЛАНТАНИДЛАР)

Даврий системанинг олтинчи даврига кирувчи 14 элемент оиласи шундай ном билан аталади. Буларга церий (атом номери 58), празеодим (59), неодим (60), прометий (61), самарий (62), европий (63), гадолиний (64), тербий (65), диспрозий (66), гольминий (67), эрбий (68), тулий (69), иттербий (70) ва лютеций (71) киради. Иттрий билан лантаноидлар сиргаликда сийрак-ер элементлари группасини ташкил этиб, церий ва иттрий группачаларига сўлинади. Церийдан гадолинийгача бўлган элементлар енгил лантаноидлар, тербийдан лютецийгача бўлганилари оғир лантаноидлар дейилади. Енгил лантаноидлар группачасида бир элементдан иккичи элементга ўтилганида $4f$ -орбиталга Ситтадан электрон қўшилади. Оғир лантаноидлар группачаси элементлари атомларида $4f$ -орбиталларга аввалги еттигадан ташқари яна бигтадан электрон қўшила. Соради.

Лантаноидлар атомларида $4f$ -погоначалар электронлар билан тўлиб боради. Улар атомларининг ташқи олтинчи қаватида иккигадан s -электрон бўлади. Гадолиний силан лютеций атомларининг бешинчи қаватида иккита s , олтига p -ва Ситтадан d -электрон бор бўлиб, булар бу борада лантанга ўхшайди. Церийдан гадолинийга ўтилганда $4f$ -погонадаги электронлар сони иккidan еттига қадар ортади. Лантаноидлар туркуми лютеций билан якунланади, унинг $4f$ -погоначасидаги электронлар сони 14 тадир: $\text{Lu} = 5s^2 \cdot 5p^6 \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$

Лантаноидларнинг характерли оксидланиш даражаси + 3. Лантаноид атомининг валентлик ҳолати кўпинча унинг таркибидаги $5d\ 6s^2$ электронларга боғлиқлиги билан аниқланади. Шу сабабдан лантаноидлар кўпинча уч валентли ҳолатни намоён қиласди. Лантан, гадолиний ҳамда лютецийга яқин элементларда ўзгарувчан валентлик сезилади. Церийнинг уч ва тўрт валентлик ҳолат намоён қилиши $4f$ -ҳолатдаги бир электронининг $s\ d$ -ҳолатга ўтиши билан тушунтирилади.

Лантаноидлардан самарий, европий ва иттербий икки валентли ҳолатларни ҳам намоён қилиши мумкинлиги аниқланган.

Лантаноидлар қаторида атом сони орта борган сари (Ge дан Lu га қараб) ион радиуси камайиб боради. Бу ҳодиса лантаноидлар киринши мими (сиқилиши) дейиллади.

f -элементлар оралиқ элементлар жумласига киради. Уларнинг иккита туркуми маълум. Биринчиси $4f$ -элементлар, яъни лантаноидлар булиб, улар VI даврда лантандан кейинги ўн тўртта ўринни эгаллайди. Иккичи туркумга $5f$ -элементлар яъни актиноидлар киради. Булар VII даврда актинийдан кейинги 14-уринни эгаллайди. Жами 28 та элементи маълум булиб, металлар жумласига киради. Ер қобидаги массаси бўйича миқдори $1,6 \cdot 10^{-2}$ % га тенг.

Табиатда учрайдиган мухим минераллари бастнезит (Ce , La ...), $\cdot CO_3F$, лопарит (Na , Ca , Ce ...), (Ti , Nb , Ta_2O_6), монацит (Ce , La ...) PO_4 лар булиб, улар апатитларда, шунингдек, тантал, титан ва уран минералларида ҳам учрайди.

Лантаноидларни ўзларининг рудали концентратларига анерганик кислоталар (H_2SO_4 , HNO_3) ёки ишқорлар таъсир эттириб ажратиб олилади. Гидроксидларидан ҳам хомаше сиғатида фойдаланса бўлади.

Химиявий хоссалари жуда яқинлиги туфайли лантаноидларни бирикмаларида тозалаб ажратиб олиш анча мушкул. Аммо кейинги йилларда уларни бир-бираидан ажратувчи эффектив методлар ишлаб чиқилганки, ҳар бир металл тоза ҳолда олинмоқда.

Лантаноидлар оқ — кумушранг типик металлар, химиявий хоссалари жиҳатдан ишқориё-ер элементларига яқин туради. Улар анерганик кислоталарда эрийди, сув билан ўзаро таъсирлашиб, водород ажратади ва эримайдиган гидроксидлар ҳосил қиласди. Лантаноидлар одатдаги шароитда кислород билан, $200^\circ C$ дан юқорида галогенлар, галоген-водород, углеводород, бор ва олтингугурт билан реакцияга киришади. Лантаноидлар оксидлари, фоторидлари, оксифторидлари, сульфид ва оксисульфидлари сувда эримайдиган қийин суюқланувчи моддалардир. Галогенидлари (фоторидлар бундан мустасно), нитратлари ва перхлоратлари сувда яхши эрийди, сульфатлари камроқ, фосфатлари, карбонат ва оксалатлари эса эримайди. Оксалатлари билан карбонатлари $800-900^\circ C$ оксидларгача парчаланади.

Европий, иттербий, самарий, тулий ва неодимнинг ванадатлари, вольфрамат, гексаборид, метафосфат, ортофосфат, ультрафосфат, молибдат ва ниобатлари, оксалат, сульфид, сульфат, танталат, фторид ва хлоридлари маълум булиб, турли соҳаларда ишлатилади. Бу бирикмалар тегишлича синтез қилиб олинади. Люминесценцияланувчи шишалар тайёрлашда активаторлар сиғатинда, лазер

материаллари, ўтга чидамли буюмлар, атом реакторлари стерженлари тайёрлашда, компонентлар, чүян модификаторлари, ярим ўтказгич, қотишка ва бошқалар тайёрлашда құлланилади.

Церий, празеодим, тербий, неодим ва диспрозий фторидлари ва бошқа бирнамаларидан кальцийтермик қайтариш, хлоридларини электролиз қилиш каби ҳамда бошқа йұллар билан олинади. Ұлар мишметалл (қотишка) ларда компонент, алюминий ва магний қотишиналарнда легирловчи құшымча, лазер материаллари ва плёнкалари тайёрлашга ишлатилади.

Лантаноидлар рангы металлар саноатида, электрон асбобларда геттерлар, магнит материаллари тайёрлашда компонентлар, ёндирувчи таркиблар, водород аккумулятори, бошқа металларни қайтарувчилар ва пұлат тайёрлаш саноатида құлланилмоқда.

24.2. АКТИНОИДЛАР (АКТИНИДЛАР)

Даврий системанинг еттинчи даврига мансуб ўн түрт элемент оиласи актиноидлар номи билан аталади. Буларга торийдан — лоуренсийгача бұлған (атом номери 90—103) элементлар киради. Торий билан уран изотоплари узоқ яшайды. Бу элементлар табиий минераллар таркибіда учрайди. Протактиний, неptуний ва plutоний изотоплари ҳам табиатда озроқ миқдорда бұлса-да учрайди. Үзға актиноидлар табиатда учрамайды, улар уран ва баъзи трансуран элементларни ядро реакторларда нейтронлар билан нурлантириб ёки енгіл элементлар ядролари теззатичларнда олинади.

Актиноидларнинг химиявий хоссалари ва бошқа жиҳатлардан лантаноидларга яқинлиги бу иккі оила элементларининг ташқи қобиқлары бир хиллігі сабаблайды. Бу оиласарга мансуб элементлар ташқи учинчи қобиқларини түлдіриш — актиноидларда 5f-қобиқларда ва лантаноидларда эса 4f-қобиқларда боради. Актиноидлар лантаноидлардан оксидланганлық даражасининг ҳар хиллігі билан фарқланади. Масалан, америцийники +2 дан +7 гача боради. Торийдан урангача оксидланганлық даражаси +4 дан +6 гача барқарор усіб боради, кейин U—Nr—Pu—Am қаторида бир хил равишида +3 гача камаяди ва қолған элементлар учун шундай сақланиб қолади. Бундан фақат барқарор оксидланганлық даражаси +2 бұлған нобелий мустаснодир. Оксидланганлық даражаси +2, +3 ва +4 бұлған актиноидлар сувли эритмалари гидратланған катион ҳолда булади. Оксидланганлық даражаси +5 ва +6 бұлған актиноидлар учун MeO_2^+ ва MeO_2^{2+} ион формалари характеристилеридір.

Атом номерлари орта бориши билан актиноидлар бир түридаги ион радиусларининг камайиши ҳодисаси актиноид кириши ми дейнләди. Ұларнинг атом радиуслари лантаноидларнинг атом радиусларига қараша каттароқ булади. Мана шу сабабли актиноидларнинг ташқи электронлари ядро билан күчсиз bogланади. Шу сабабли баъзи актиноидларнинг валентлиги олтига тенг булади. Актиноидларнинг барча катионлари NO_3^- , Cl^- ва ClO_4^- каби анионлар билан сувда яхши эрийдиган тузлар ҳосил қилади.

Оксидланганлик даражаси + 4 ва + 6 бўлган актиноидлар рудаларнинг нитрат кислотали эритмаларидан З-бутил фосфат ва шу каби бошқа органик экстрагентлар ёрдамида танлаб олинади.

Актиноидлар комплекс бирикмалар ҳосил қилишга мойил бўлиб, айниқса, кислородли аддендлар билан яхши бирикади. Комплекс ҳосил қилиш хусусияти қуйндаги қатор бўйича камайиб боради:



Актиноидларнинг координацион сонлари 4 — 12 оралиғида бўлади.

Торий (*Thorium*) Th даврий жадвалининг III группасидаги радиоактив химиявий элемент, актиноидлардан ҳисобланади. Табиатда асосан ^{232}Th изотопи сифатида маълум. Ярим емирилиш даври $1,389 \cdot 10^{10}$ йилга teng. И. Берцелиус томонидан 1828 йили очилган. Ер қобигидаги массаси бўйича миқдори $8,0 \cdot 10^{-4}\%$ га teng. 120 га яқин минерали бўлиб, булардан асосийлари торит ThSiO_4 ва торианит (Th, U , O_3 дир. Торитнинг асосий олинадиган манбаси монацит $[\text{Ce}, \text{La}, \dots] \text{PO}_4$) бўлиб, таркибида 10 процентгача ThO_2 бўлади.

Торий, оқ-кумушранг пластик металл, характерли оксидланиш даражаси +4, баъзан +2 ва +3. Куқун ҳолдагиси пирофор бўлади. Иссиқ сувда диоксид пардаси билан қопланади.

Металл торий кальцийтермик ва электролиз усулларида бирикмаларидан олинади.

Торий одатдаги шароитда фтор, қиздирилганда H_2 , Cl_2 , Br_2 , S , P , N_2 , H_2S силан реакцияга киришади, анорганик кислоталар аста-секин реакцияга киришади.

Торий магнийли қотншмаларнинг легирлашда, электролампалар тайёрлашда геттер сифатида ишлатилади, уран-торий реакторларида перспектив ёқилғи ҳисобланади.

Торий гидриди ThH_3 , гидроксиди $\text{Th}(\text{OH})_4$, диоксиди ThO_2 , монокарбиди ThC , дикарбиди ThC_2 , нитрати $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} = (n-1-6,12)$, сульфати $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, тетрафториди ThF_4 тетранодиги ThJ_4 , тетрахлориди ThCl_4 ва бошқа бирикмалари маълум. Булар ториметрияда, ёқилғи сифатида ва торий олишда ярим хом ашё бўлиб, измат қиласи.

Уран (*Угапи:л*) U — даврий системанинг III группасидаги радиоактив химиявий элемент. Табиатда З та изотопи маълум: ^{238}U , ^{235}U ва ^{234}U . Биринчи миқдори 99,282 %, ярим емирилиш даври $4,51 \cdot 10^9$ йилга teng. 1789 йили М. Г. Клапрот томонидан UO_2 сифатида очилган. Металл ҳолидаги уран эса 1841 йили Э. Пелиго томонидан олинган. Ер қобигида уран массаси бўйича миқдори $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ атрофида-дир. Ураннинг муҳим минераллари уранит (U, Th) O_3 , настурен U_3O_8 , карнотит $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{U}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, тяумунит $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{U}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ва уран қораси деб аталувчи оксидлари ($\text{UO}_2 : \text{UO}_3$, аралашмаларидан иборат. Саноат аҳамиятига эта бўлган бошқа минераллари (титанатлар, браннерит, коффинит, танталонибатлар ва бошқалар) хам маълум.

Уран оқ-кумушранг ялтироқ металл. У рудаларидан турли йўллар силан ажратиб олинади. Ураннинг оксидланиш даражаси +3 дан +6 гача боради, баъзан +2 бўлади. Куқун ҳолдаги уран пирофор-

дир, у сув билан реакцияга киришади, HCl ва HNO_3 , да тез, H_3PO_4 ва HF да эса секин эрийди, ишқорлар билан реакцияга киришмайди. Иститлганда галогенлар азот ва фосфор билан бирикади.

Ураннинг кўпгина бирикмалари, шу жумладан, фторидлари, карбидлари, силицидлари, сульфат, сульфид, нитрид, фосфид ва оксалатлари маълум.

Уран оксиди U_3O_8 кристалл моддә бўлиб, уран бирикмаларини термик парчглаб ёки UO_3 ни оксидлаб олинади.

U_3O_8 — уран химиявий концентратларининг асосий компонентидир.

$\text{U}(\text{OH})_3$ — асос характеристига эга. Бунга онд тузлар үзининг эриши бўйича лантаноидтарнинг тегишлича тузларига ухшайди.

Уран уч оксид ёки уран ангидрид (UO_3) кислоталарда эритилганда тузлар (масалан, HCl да UO_2Cl_2) ҳосил бўлади. Булардз катионлик ролини уранил деб аталувчи ион — UO_2^+ бажаради. Уранил тузлари сариқ-яшил рангга эга бўлиб, сувдз яхши эрийди. Уранил тузларн эритмаларига ишқор таъсир эттирилганда уранат кислота H_2UO_4 тузлари — уранатлари ва диурранат кислота $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ тузлари — диурранатлар ҳосил бўлади. Буларга натрий уранат Na_2UO_4 ва натрий диурранат $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, мисол бўла олади. Кейинги туз сариқ-яшил рангда товланувчи уран шишасини олишда ишлатилади.

Плутоний (Plutonium) Pu — сунъий радиоактив химиявий элемент. Масса сони 232 — 246 бўлган ўн бешта изотопи маълум. Г. Сиборг бошлиқ олимлар томонидан 1940 йилни уран ядро реакциясини ўрганилаётганда очилган.

Плутоний сқ-кумушранг мурт металл. Оксидланиш даражаси + 3 дан + 7 гача, барқарори + 4 га тенг. Ҳавода секин оксидланади, кукуни ва қириндиси пирофор бўлади.

Қизитилганда галогенлар, H_2 , N_2 , S , NH_3 , H_2O ва бошқалар билан реакцияга киришади, кислоталар (HCl , HClO_4 , H_3PO_4) да эрийди, концентрланган HNO_3 ва H_2SO_4 да пассивланади. Кўпгина металлар билан интэрметалл бирикмалар ҳосил қиласди.

Плутоний ядро энергетикасида ёнилғи, трансплутон элементлари олишда хомашё, ядро қуроли ишлаб чиқаришда ва космик аппаратлар боргларида электр токи манбаси сифатидэ қўлланилади.

Плутоний карбиdi, фторидлари, хлоридлари, сульфиidi, нитриди, гидриди, диоксиди ва гидратлари турли соҳаларда қўлланилади. Буларнинг айримлари плутоний олишда хомашё ва перспектив ядро ёнилғилардан ҳисобланади.

25-Б О Б. АНОРГАНИК ХИМИЯ ВА ЭКОЛОГИЯ

Илгариги бобларда модданинг физик ва химиявий хоссаларини изохловчи қонунлар билан танишдик. Атроф-муҳитни яхшироқ ўрганиш мақсадида ана шу қонун ва қонуниятларни амалда қўллаш керак бўлади. Нима сабабдан атроф-муҳит ифлосланади, унн қандай қилинг тоза тутишимиз ва келажак авлодларга мусаффо ҳолда етказишимиз учун нималар қилишимиз керак, деган муаммо келиб чиқаяпти.

Атмосфера ва атроф-муҳитга тарқалаётган моддалар аввалига оддий бўлиб кўринисада, аслида улар бир-бирига қўшилиб, қуёш

нүри, босим, температура, сув ва шу каби бошқа факторлар таъсирида катта ўзгаришларга сабаб бўлаётгани маълум. Корхоналардан ажralиб, сувга ёки тупроққа қўшилиб атроф-муҳитни турли чиқиндилар билан «бойитаётган» маҳсулотлар эндиликда атмосферани ифлослантириб бормоқда. Бунинг олдини олиш тез орада ҳал этилиши лозим бўлган мұхим масалалардан бўлиб қолди. Ушбу бобда ана шулар ҳақида фикр юритилади.

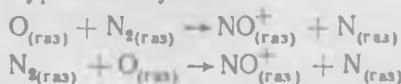
Атмосфера мураккаб система бўлиб, денгиз сатҳида ҳавонинг 99% азот билан кислородга тўғри келади (қолганлари CO_2 дан ташқари, бир атомли асл газларга тўғри келади).

Атмосферанинг таркибий нисбий молекуляр массаси 90 км баландликкача ўзгармай қолади, ундан юқорида эса тез ўзгаради. Масалан, денгиз сатҳида миқдори жуда кам бўлган гелий 500—1000 км баландликда атмосферанинг асосий компонентига айланади. Атмосфера таркибининг баландлик буйича ўзгариши химиявий ўзгаришлар билан боғлиқ булади. Қуешнинг электромагнит нурланиши орқасида вужудга келадиган энергиянинг ютилиши орқасида атом ва молекулалар ионланади диссоциланади. Бунда кислород молекулалари қунидаги ҳолда атомларга диссоциланади:



Бундай процесснинг давом этиши натижасида атмосфера таркибининг ўргача нисбий молекуляр массаси пасаяди. Чунончи молекуляр кислородники 32 га, атомар кислородники 16 га тенг. Таркибида атомар ва молекуляр ҳолдаги кислороди бўлган газ аралашмасининг молекуляр массаси 16—32 орасида булиши табиий. Атмосферада сувнинг фотодиссоциланиши ҳам қизиқиши тугдиради. Ер юзасидан атмосферанинг юқори қаватларига кўтарилиувчи сув миқдори уччалик кўп эмас. Аммо сувнинг атмосферадаги фотодиссоциланиши ерда кислородли атмосферанинг вужудга келишига сабаб бўлган, деган фикрлар мавжуд.

Атмосферада жуда кўп химиявий реакциялар амалга ошади. Бўлардан электрон кўчиш билан борадиган реакциялар химиянинг барча тармоқлари билан бир қаторда биохимия учун ҳам мұхимдир. Турли хил бирикмаларнинг ҳосил бўлиши, парчаланиши, алмашинув реакциялари, момақалдироқ пайтида амалга ошадиган озон O_3 ҳосил бўлиш реакциялари инсон ва жоноворлар учун мұхим аҳамият касб этади. Алмашинув реакцияларига мисол қилиб кўйидаги процесни кўрсатиш мумкин:



Юқоридаги реакциялар экзотермик реакциялар бўлганлиги туфайли осонлик билан амалга ошади. Атмосферанинг юқори қисмида NO концентрацияси миллиондан бир қисмни ташкил қилишига қарамай NO^+ атмосферанинг ўша қисмида энг кўп тарқалган ион ҳисобланади.

Мезосфера билан стратосферада ҳосил бўлувчи атомар кислород кислород молекуласи билан бирикниб, озон (O_3)ни ҳосил қиласади:

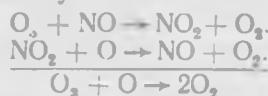


Озон молекуласы құшымча энергияға әга бўлади. Унинг атомар ва молекуляр кислороддан ҳосил бўлиши энергиянинг ажралishi билан боради (105 кДЖ/моль). Озон ўзидағи ортиқча энергияни йүқотнішга интилади. У қуёш нурини ютиб, атомар ва молекуляр кислородга парчалана олади. Бунинг учун зарур бўлган энергияни тўлқин узунлиги 1140 нм дан ортиқ бўлмаган фотонлар етказиб беради. Озон молекуласининг тўлқин узунлиги 200 дан 310 нм фотонларни ютиши инсоният учун катта аҳамиятга эга. Агар стратосферада озон қавати бўлмаганда, у қисқа тўлқинли катта энергия фотонлар ерга ўтиб кетар эди. «Озон» қалқони бўлмаганида эди, ана шу катта энергияли фотонлар ўсимлик, ҳайвонот дунёси ва инсониятни яъни, Ерда ҳаётни йўқ қылган бўлур эди.

Озоннинг фотопарчаланиши унинг ҳосил булиш реакциясининг аксиdir. Бу озоннинг ҳосил бўлиши ва парчаланишини циклик процессга айлантириб туради. Мана шу цикл орқасида Қуёшнинг ультрабинафаша нурланиши иссиқлик энергиясига айланади.

Озон циклида қатор реакциялар амалга ошади. Булардан бири азот оксидлари қатнашуви билан борадиган реакциялардир.

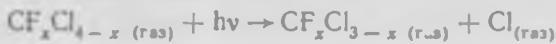
Атмосферада азот моноксиди билан NO азот диоксиди NO_2 кам концентрацияда бўлади. Озон NO_2 билан бирикиб, NO_3 ва O_3 беради, кейин NO_3 атомар кислород билан реакцияга киришади, натижада қайтадан NO билан O_3 ҳосил бўлади. Бундан сўнг NO яна озон билан учрашади. NO иштироқида борувчи газ фазасидаги реакциялар натижасини қўйидагича иғодалаш мумкин:



Юқоридаги реакциялардан NO гази O_3 нинг парчаланишини тезлатниши, яъни у бу реакциянинг катализатори бўлиб хизмат қилиши кўриниб турибди.

Товушдан тез учувчи транспорт самолётларидан ажралувчи азот моноксиди озон қаватига салбий таъсир этиши мумкинлиги олимлар томонидан текширилмоқда. Бу борада баъзи илгор фикрларнинг амалиётга йўл олаётганлиги маълум.

Хладонлар (фреонлар) озон қаватига салбий таъсир этишларн аниқланган. Жуда барқарор бўлган бу бирикмалар гидролизланмайди ва металларнин коррозияга учратмайди. Шу сабабдан улар музлатиш установкаларида, аэрозол ҳосил қилиш учун инсектофунгицидлар бирикмалари ва фторли бирикмалар синтезида кенг равнішда қўлланилади. Ана шу ишлар амалга оширилаётганда хлор—фторметанларнинг матъум қисми атмосферага чиқади. Улар аста-секин юқорига кўтарилади. Ерда заرارсиз бўлган бу моддалар стратосферага кўтарилганда қисқа тўлқинли ультрабинафаша нурлар таъсиринга берилади. 190—225 нм тўлқин узунлигини даги диапазонда юқори энергияли нур хлорфторметанларни фотолизга учратади. Бунда метандаги C—Cl бөғи нур таъсирда узилади:

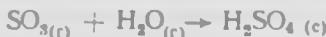


Ушбу реакция яна давом этиши мүмкін. Ҳисоблар хлор атоми ҳосил бұлиши 30 км баландликта максимал тезлікка эга бұлишини күрсатди. Ана шу фотолиз орқасыда ҳосил бұлган атомар ҳолдаги хлор кислород билан тез реакцияға киришиб, хлороксид ва атомар кислород ҳосил қиласы. Хлор оксиди үз навбатида атомар кислород билан реакцияға кириша олади, натижада яна атомар ҳолдаги хлор вужудға келади. Ушбу процесс илгари күриб үтилған азот оксидінің атмосферадаги реакциясы үшшайды. Ҳар иккі реакция ҳам сұнғыда озоннің атомар кислород билан реакциясы — яғни молекуляр кислороднің ҳосил бұлишига олиб келади. Шу сабаблы хлорфторметанлардан фойдаланишин чеклаш чоралағы күрилмоқда.

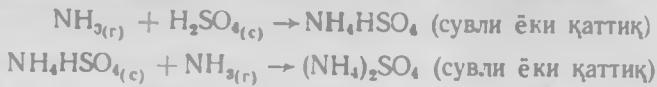
Атмосферада олтингугурт бирикмалари ҳам учрайди. Улар вулканик газлардан ажралади, органик бирикмаларнің бактериялар таъсирида чиришидан ҳосил бұлади. Океанларда ҳам олтингугурт диоксиди вужудға келади. Табиий суратда атмосферада ҳосил бұлувчи олтингугурт бирикмалари жуда оз бұлғанлығы сабаблы уларни ҳисобға олмаса ҳам бұлади. Аммо катта шағар ва саноат районларыда олтингугурт бирикмалари миқдоринің күпайыб кетиши хавфли вазияттың туғдириши мүмкін. Ҳавоны бузувчи газлардан бұлған олтингугурт диоксиди (SO_2) үткір ҳидлы сассиқ ва заарлы моддалардан биридір. Олтингугурттың рудалар күйдірилгенде (металл сульфиди оксидланады) шу жойда SO_2 миқдори күпайыб кетади:



АҚШда олтингугурттың рудалар әртілгандан ажралып чиқаётгандың SO_2 нінг 8 % ҳавога ажралади. Ажралыётгандың SO_2 нінг 80 % күмір билан нефть ёниши ҳисобига чиқади. АҚШ күмірларыда 8 % гача (массаси бүйіч) олтингугурт борлиги ишни мұрақкаблаштыради. Шу сабаблы АҚШ да атмосферага йилига 30 млн. SO_2 чиқарабы ташланмоқда. Бу модда катта моддий зарар көлтириши билан бир қаторда инсон соғығына зарар еткозмоқда. SO_2 газы SO_3 гача оксидланғандың уннан зарары янада ортади. Атмосферадаги майды заррачалар катализатор ролини үйнегандың бу процесс янада тезлашади. Ҳосил бұлған SO_3 сүв томчилари билан сирикиб, сульфат кислота ҳосил қиласы:



Скандинавия ва Шимолий Европа мамлакатларыда «нордон ёмғир»нің күп ёғиши одамларға маълум. Ёмғирда сульфат кислотаниң борлиги күллардаги балиқларнің камайыб кетінши ва умуман экологик занжирнің бузилишига олиб келди. АҚШ да ёгувчи бундай нордон ёмғирлар күпгина күлларни ишден чиқармоқда, металл иншоаттарни коррозияға учратып, хиёбон ва майдонлардаги санъет асарларнин (хатто мармардан ясалған ҳайкалларни ҳам) ишден чиқармоқда. Аммиак бор ерларда эса кислота — асос реакциясы амалға ошиб, аммоний гидросульфат $NH_4(HSO_4)$ ёки аммоний сульфат $(NH_4)_2SO_4$ ҳосил қиласы:



Күпгина саноат районлари осмонини қоплаб олуучи қуюқ тутун ҳавода юқорида айтылган йүл орқали тарқалған аммоний сульфатдир.

Атмосферадаги SO_2 ни йүқотишига бағишилаб ишланған ва та-лабларга жавоб берадиган технологик жараёнларнинг йүқлигін ачынарлы бир ҳолдир. Бу ҳозирғи даврнинг кечиқтириб бұлмайди-ған вазифаларидан бири эканлигини әсдан чиқармаслигимиз ло-зим.

Азот оксидларининг атмосфера химияси фотохимия вий смог (табиий туманнинг саноат чиқнди газлари, иситиш қурил-малари ва бошқалардан чиқувчи аралашмаларининг құшилувидан ҳосил бұлған система) билан бөглиқлиги диққатта сазовор. Бу термин АҚШдаги Лос-Анжелос шаҳри туфайли пайдо булды. Ҳо-зир бундай ёқимсиз тұхтаб қолған ҳаво массаларига зәғ катта шаҳарлар сони тобора күпайиб бораётгандығы маълум. Автомо-биллар азот моноксиди ажратиб, атмосфераны бузади. Ҳозир АҚШ да автомобиль 1 миль юрганда атмосферага 1 граммга яқын NO ёки NO_2 чиқариши аниқланған 393 нм га тенг тұлқынли фотонлар таъсирида NO_2 NO ва O га парчаланади:



Ҳосил бұлған атомар кислород түрли реакцияларга, шу жумладан O_2 билан реакцияга киришиб озон ҳосил қиласы. Озон NO ни NO_3 гача оксидлайди:



Ҳосил бұлған NO_2 ва O_2 лар автомобиль двигательи ёнишидан ҳосил бұлувчи аммиак, CO , CH_4 , C_2H_4 , олефинлар, ацетилен, аль-дегидлар ва SO_2 лар билан реакцияга киришиб күп хил моддалар ҳосил қиласы. Булар смогнинг кучайишига олиб келади. Үннинг миқдори шаҳарларда күннинг иккінчи ярмida, айниқса, кечқурун күпайиши тажрибаларда текширилған, бу инсоннинг күзига ҳар куни күрнини турған хавфли ҳодисадыр.

Автомобиллардан ажралаётганды газлар таркибида углерод моноксиди ҳам бор. У папирос тутуннанда ҳам анчагина миқдорда учрайди. Бу модда инсон қонидаги гемоглобин билан барқарор комплекс ҳосил қылғанлиғи сабаблы хавф туғдиради. Атмосферада CO миқдори күпайған сари қоннинг организмге кислород етказиб бериш хусусияти камайиб боради. Бу инсоннинг актив мәжнат фаолиятини сусайтиради, уни ланж қиласы, мәжнат унумдорлығини пасайтиради ва шу каби бошқа қатор афсусланарлы ҳодисаларни келтириб чиқаради.

Углерод диоксиди билан сув буғи инфрақизил нурларні ютув-чи атмосфера компонентлары ҳисобланади. Шу сабаблы атмосфе-радаги углерод диоксиднинг миқдори бутун планетаниң об-ҳаво шароитнға таъсир этади. Қейинги ўн йилилларда күмир, нефть, табиий газ ва бошқа минерал қазилма бойликларининг күплаб ён-

дирилиши ҳисобига атмосферадаги CO_2 миқдори бирмунча ортиб кетганилиги сезилмоқда. Ѓекилғиларнинг шундай тезлікка ёндирилиб боришида унча күп үтмай планетамиз об-ҳавосида ўзгаришлар рўй бериши турган гап, деган фикрлар ўртага ташланмоқда.

Дунёдаги миллионлаб автомобиллардан ажralаётган газлар миқдорини камайтириш билан бу муаммоларни бирмунча ҳал қилиш мумкин, деган фикрлар ўртага ташланмоқда. Аммо бу чораларнинг кўрилиши жуда секинлик билан бораётганлиги кишиларни ташвишга солмоғи лозимлиги кўриниб турибди.

Оқава сувларни тозалаш йўллари. Машхур совет олимни, Ленин ва Давлат мукофотлари лауреати, Социалистик Меҳнат Қаҳрамони академик И. В. Петрянов табиатнинг буюк инъомларидан бири бўлган сувни улуғлаб, узининг унга бағишланган маҳсус китобини «Дунёдаги энг ажойиб модда» деб атагани бежиз эмас, албатта. Олим мамлакатимиизда сув ва табиат бойликларини тоза тутиш, улардан рационал фойдаланиш ва келажак авлодлар учун сақлаш соҳасида катта ишлар қилаётган йирик мутахассислардан ҳисобланади. У сувни эъзозлаш зарурлигини, инсон ва бутун жонзод ҳаёти сув билан эканлигини таъкидлайди. Аммо дунёнинг ҳамма ерида ҳам сувга шундай эътибор билан қараляптими, у эъзозланяптими? Ағсуски, ундай эмас.

Ҳозирги вақтга келиб, «оқава сувлар» термини кўп корхона ва саноат бирлашмаларида тез-тез тилга олинадиган бўлиб қолди. Бунинг боини корхоналардан оқиб чиқаётган сувлар ифлосланиши билан бир қаторда ўзида кўпгина қимматли компонентларни оқизиб кетмоқда. Оқава сувлар таркибидаги заҳарли ва зарарли моддалар дунё океанинни бузаяпти. Сувлардаги кислота, ишқор, қўроғошин, мис, симоб, молибден, рух ва шу каби бошқа металлар-чи? Йилига корхоналар ҳисобидан сувга оқиб кетаётган минг-минг тоннала бўлган қимматли металлар билан бир қаторда табиат инъоми—сувнинг таркиби ҳам ўзгариб бораётганлигини ҳисобга олмоқ зарур.

Мамлакатимиизда бу масалаларга катта аҳамият берилмоқда. СССР Конституциясининг 18-моддасида шундай дейилади: «СССР да ҳозирги ва келажак авлодларнинг манфаатларини кўзлаб, ер ва ер ости бойликларини, сув ресурсларини, ўсимликлар ва ҳайвонот дунёсини қўриқлаш ва улардан илмий асосда оқилона фойдаланиш, ҳаво ва сувни тоза сақлаш, табиий бойликларни узлуксиз кўпайтириб боришини таъминлаш ва инсоннинг атроф-муҳитини яхшилаш учун зарур чоралар кўрилади». КПСС Марказий Комитети ва СССР Министрлар Советининг 1972 йил декабрдаги «Табиатни қўриқлашни кучайтириш ва табиат ресурсларидан фойдаланишини яхшилаш ҳақида»ги қарори ва ундан кейинги кўрилган қатор чоралар катта аҳамиятга эга бўлади. Мамлакатимиизнинг йирик химия корхоналарида оқава сувлардан туз, металл, кислота, ишқор ва бошқа моддаларни тутиб қолувчи фильтрлар, каталитик установкалар, аппарат, ёндириш печлари ишга туширилди. Метанол ва гликолларни ушлаб қолувчи қурилмалар ишга тушиши билан сув ҳавзалари заҳарли моддалар таъсиридан халос бўлди.

Химия саноатининг сувни кўп ишлатиши маълум. Шу сабабли кейинги йилларда сув камроқ ишлатувчи технологик процессларни ишга солиш оқава сувларни тоза тутган ҳолда улардан кўп циклларда фойдаланиш йўллари ишлаб чиқилди. Калугадаги «Хлорвинил» саноат бирлашмаси эндиги кунда оқава сувлариз ва чиқиндисиз корхонага айланганлигини айтиб ўтмоқ лозим. Оқава сувлар алоҳида механик ва химиявий тозалашдан ўтиб, биологик иншоотларга ва сўнгра адсорбцион тозалаш колонналарига юборилади. Оқава сувлардан ош тузи, цемент шихтаси компонентлари ва бошқа маҳсулотлар олинмоқда. Бу ишлар корхонага йилига уч млн сүм иктисадий самара бераяпти. Ун иккинчи беш йилликда мамлакатимизда оқава сувларни тозалаш мақсадидан умумий қуввати суткасига бир млн м³ дан ортиқ иншоотлар ишга туширилади, сув айлантирувчи системалар қуввати суткасига 1,2—1,3 млн м³ ни ташкил этади. Ана шу беш йилликда 150 дан ортиқ технологик процесслар ишга солинади. Тескари осмос ва ультрафильтрация принципида ишлаб, оқава сувлардан муҳим модда ва тузларни ажратувчи полимер мембранные ишлаб, оқава сувларни фойдаланилади. Бундай мембранные оқава сувларни органик ва анерганик аралашмаларнинг энг озигина миқдорини ҳам эффектив тозалайди, патоген микрофлорани ҳам сув таркибида қолдирмайди.

Оқава сувларни кальций ва магний карбонатлар, алюминий ва темир гидроксидлар ёрдамида тозалаш йўлларидан саноат миқёсида фойдаланилмоқда. Бу борада кремний (IV)-оксид, алюминий оксид ва цементлар ҳам кенг ишлатилмоқда. Шўр сувлардан чучук сув олишда оқава сувлардан турли металларни ажратиб олишда ва бошқа мақсадларда ионитлар ҳам қўлланилмоқда. Денгиз ва дарё сувларини нефтдан, мой ва шу каби бошқа маҳсулотлардан тозалашда ҳам юқорида айтилган усуллардан фойдаланилади.

Химия корхоналаридан осмонга кўтариладиган газлар таркибидаги CO, CO₂, SO₂ қўргошин— рух ва мишъяқ чангни ва бошқалар атмосферани ифлослантиради. Ҳозирги замон техникиаси ана шу зарарли аралашма ва чангларни тўла равишда тутиб қолиб, уларни фойдали ишлар учун қўллашга қурби етади. Яратилган адсорбцион колонналар, фильтр ва турли ютгичлар ҳавони тоза сақлаш имконини яратади. Ун биринчи беш йилликда зарарли газларни тутиб қолиш 15% атрофида кўпайди ва ҳозирги кунда учиб атмосферага кўтарилаётган газларнинг 70% дан кўпи ушлаб қолинмоқда. Бундан бўён атмосферани ифлослантирувчи чиқинди газлар миқдори йил сайн камайиб бораверади. Ташкил этилган янги бошқарма, лаборатория ва бўлимлар атроф-муҳитни муҳофаза қилиш бўйича илмий-координация ишлари, лойнҳа ва шу каби бошқа муҳим вазифаларни амалга ошириш билан шуғулланадилар. Ҳар бир корхона ва бирлашма ўзида шундай ишлар билан шуғулланувчи бўлим ски группага эга бўлади.

«Оргхим» трестида табиатни муҳофаза қиливчи қурилиш ва эксплуатация қилиш обьектларини контрол қилувчи идора ишлаб турибди, илмий-текшириш институтлари очиляпти. Химия саноати

министрлиги қошида атроф-мухитни муҳофаза қилиш бўйича соҳалараро илмий-тадқиқот ишларини координацияловчи лаборатория ҳам очилди. Табиатни муҳофаза қилиш мақсадларида химия министрликлари бир неча миллиард сўмлик ишларни амалга оширганликлари маълум.

Республикамиизда ҳам атроф-мухитни муҳофаза қилиш борасида дикқатга сазовор ишлар қилинганди. Оқава сувлардан металларни ажратиб олуви янги ионитлар синтез қилинмоқда, сорбентлар синовлардан ўтаяпти, янги установкалар ишга солинаяпти. Оқава сувлардан хром ва рухни ажратиб олиш схемаси ишлаб чиқилди. «Навоийазот» ишлаб чиқариш бирлашмасида келажакда оқава сувлар ҳажми суткасига 4000 м³ га етади. Бундай катта миқдордаги сувни тозалаб, ундан қайта фойдаланиш ва ажратиб олинувчи маҳсулотлардан фойдаланиш кўзда тутилади. Бу янгилик ҳозирги кунларда амалга оширилмоқда.

Цемент, оҳактош, гишт ва бошқа қурниш материаллари корхоналарида ҳам печлардан ажралиб чиқадиган газ ҳамда чангларни атмосферага чиқармаслик бўйича дикқатга сазовор ишлар қилинмоқда.

Чиқитсиз технология деганда корхонада ишлаб чиқарилаётган маҳсулотларнинг ҳаммаси ҳалқ ҳўжалигининг турли соҳаларида қўлланилади, деган маънони англамоқ керак бўлади. Реакторлардан ажралган чиқинди ҳам қайта ишланиб, керакли маҳсулотга айлантирилганда технология чиқиндисиз ҳисобланади. Қўлон мой комбинатида илгари чиқиндилар ҳисобланган данак, узум ва помидор уруғларидан энди косметика ҳамда фармацевтика учун қимматли маҳсулотлар олинаётганлигини қайд қилмоқ керак. Данак пўстлоқлари моторларни тозалашда ишлатилмоқда.

Нефтни қайта ишлаш корхоналарида ҳам чиқитсиз технология амалга оширилган. Нефтдан олинувчи барча маҳсулотлар ҳалқ ҳўжалигининг турли соҳаларида қўлланилаётганлиги ҳаммамизга маълум. Нефтнинг чиқиндиси булган асфальт ва битумлар ҳам ҳозир ўта зарур маҳсулотга айланди.

Келажакда барча химия корхоналари чиқиндисиз технология асосида ишлаши керак бўлади. Бу бўлажак инженерларимиз зиммасига юклатилади.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия, «Высшая школа», М., 1981.
2. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества, «Высшая школа», М., 1978.
3. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии, «Мир», 1982.
4. Браун Т., Лемей Г. Ю. Химия в центре наук, «Мир», М., 1983.
5. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия, «Химия», М., 1981.

МУНДАРИЖА

Сүз боши	3
Кирнш	5
1- боб. Умумий ва анерганик химиянинг умумий түзүлчилари	9
Учловлар ва бирлікларнинг метрик системаси	3
Атом-молекулляр таълимот	4
Химиявий элемент ҳақида түшүнчә	14
1.4 Тоза моддалар ва аралашмалар	14
1.5 Анерганик сирекмалар номенклатураси	16
2- боб. Атом түзилишн	17
2.1 Атомлар	17
2.2 Авогадро соңы	17
2.3 Атом массасы ва үлчамн	20
2.4 Атомнинг таркийи кисмы — ядро ва электронлар	21
2.5 Атом спектрлари	22
2.6 Атом түзүлнеші ҳақидағы назарияларнинг тарихи	29
2.7 Заррачаларниң тұлған хоссалари	32
2.8 Масса билан энергия орасидагы болалардың концепциялары	33
2.9 Квант механикасы. Шредингер түзүлеші	38
2.10 Водород атоми түзилишиниң квант-механик назария ассоциация түшүнгіриш	41
2.11 Атомдагы электронларнинг квант соладары	47
2.12 Ионланиш энергиясы ва электронда мөбілділік	54
3- боб. Д. И. Менделеев даврий ғынын да элементларнинг даврий системаси	57
3.1. Даврий қонун ва уннинг замандаш тұлғаны	57
3.2. Даврий системаның түзилиши	58
3.3. Атом түзилиши ва элементларнинг даврий системаси	62
4- боб. Молекулалар түзилиши ва химиявий болганиш	67
4.1. Молекулалар, ионлар, әркін радикаллар	67
4.2. Химиявий болганиш ва валенттік түзүлчеселдернің ривожжаныш тарихи	67
4.3. А. М. Бутлеровның химиявий түзүлнеші назариялары	69
4.4. Химиявий болганиш	72
4.5. Химиявий болганишнинг асосы	74
4.6. Ион болганиш	83
4.7. Ковалент болганиш	85
4.8. Атомларда валенттік қолатлары	89
4.9. Ковалент болганишнинг донор-акцептор механизмы	92
4.10. Ковалент болганиш хоссалари	93
4.11. Молекулар орбиталлар усы	97
4.12. Дипол моменти	103
4.13. Ван-дер-Ваальс кучининг табиаты	104
4.14. Ионларнинг құтбланиши	108
4.15. Водород болганиш	110
5- боб. Химиявий термодинамика	112
5.1. Термодинамиканың иккінчи қонуны	121
5.2. Термодинамиканың учинчи қонуны	127
6- боб. Эритмалар	135
6.1. Умумий хоссалари. Концентрацияни нфодалаш усуллари	136
6.2. Кислота ва асос назариялары	141
6.3. Гидролиз	144
7- боб. Электрохимиявий процесслар	147
7.1. Оксидланиш-қайтарылыш реакциялары	147
7.2. Оксидланиш даражасы	148
7.3. Оксидланиш-қайтарылыш реакцияларнинг турлари	150

7.4. Оксидланыш-қайтарилиш реакцияларини түзиш	151
7.5. Гальваник элементлар	154
7.6. Электролиз процесслари	159
8- боб. Реакциялар тезлиги ва механизми. Химиявий реакциялар кинетикаси.	162
8.1. Формал кинетика	162
8.2. Химиявий реакцияларнинг тезлиги;	163
8.3. Реакция тезлигининг концентрацияга боғлиқлиги	164
8.4. Реакция тезлигига температуранинг таъсир	166
8.5. Химиявий реакция тезлигига эртиувчининг таъсирин	168
8.6. Оддий ва мураккаб реакциялар	170
8.7. Химиявий реакцияларнинг классификацияси	171
8.8. Катализ	172
9- боб. Координацион бирикмалар	174
9.1. Комплекс бирикмаларнинг түзилиши	174
9.2. Хелатлар ва уларнинг биологик системалардаги роли	172
9.3. Комплекс бирикмалар номенклатураси ва изомерияси	178
9.4. Комплекс бирикмаларнинг барқарорлиги ва улардаги боғланиш табиити	180
9.5. Кристалл майдон изомерияси	184
10- боб. Элементларнинг умумий хоссалари ва уларнинг асосий бирикмалари S- элементлар	186
10.1. Биринчи группа асосий группачаси элементларнинг умумий характеристикаси	186
10.2. Иккинчи группа асосий группачаси элементларнинг умумий характеристикаси	192
10.3. Учинчи группа асосий группача элементларнинг умумий характеристикаси	203
10.4. Галлий группачаси элементлари	207
11- боб. Углерод	211
Углеводородлар	218
12- боб. Кремний	228
13- боб. Германий, қалай, күргөшин	236
14- боб Азот группачаси элементларнинг умумий характеристикаси	240
14.1. Азот	247
14.2. Фосфор	251
14.3. Мишьяқ, сурьма, висмут	
15- боб. Даврий системининг VI группа асосий группачаси элементлари	255
15.1. Кислород	256
15.2. Олтингугурт	263
15.3. Селен, теллур, полоний	271
16- боб. Водород	273
17- боб. Еттинчи группа асосий группача элементларнинг умумий характеристикаси	276
17.1 Галогенларнинг водородли бирикмалари	279
17.2 Галогенларнинг кислородли бирикмалари	282
18- боб. d- элементлар	286
18.1. Құшимча группача элементларнинг умумий характеристикаси	286
18.2 Скандий группачаси	287
18.3. Титан группачаси	288
18.4. Ванадий группачаси	289
	327

19- боб. Хром групачаси элементларининг умумий характеристикиси	229
20- боб. Марганец групачаси элементларининг умумий характеристикиси	29
21- боб. Темир групачаси элементларининг умумий характеристикиси	301
21.1. Платина оиласи элементларининг умумий характеристикиси . . .	303
22- боб. Мис групачаси элементларининг умумий характеристикиси	307
23- боб. Рух групачаси элементларининг умумий характеристикиси	310
24- боб. І- Элементлар	314
24.1. Лантаноидлар (лантанидлар)	314
24.2. Актиноидлар (актинидлар)	316
25- боб. Анерганик химия ва экология	318

На узбекском языке

*Кудрат Ахмеров
Абдухалил Джалилов
Анвар Исмаилов*

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник предназначен для студентов химико-технологических вузов

Ташкент «Ўқшупечи» 1988

Максус редактор Ж. Файдозов
Редактор М. Одилова
Техредактор Е. Картаев
Бадний редактор И. Е. Митирев
Корректор Д. Фуломонов

ИБ № 4388

Теришга берилди 06.09.87. Босишига рухсат этилди 28.06.88. Формати 60×90/16. Тип. қорози № 2. Литературная гарнитураси. Кегли 10 шлонсиз. Юқори босма усулида босилди. Шартли б. л. 20,5+0,25 форза. Шартли кр.-отт. 20,75. Нашр л. 20,12+0,46 форза. Тиражи 5000. Заказ № 2069. Бадсиз 1 с.

«Ўқитувчи» нашриёти. 700129, Тошкент, Навоий кӯчаси, 30. Шартнома № 19-317-97.

Узбекистон с. . наприётлар, полиграфия ва қитоб саводси ишлари Даълат комитети Тошкент «Матбуот» полиграфия ишлаб чиқариш бирлашмасининг Баш корхонасида терилиб, 3-босмонасида босилди. Тошкент, Муродов кӯчаси, 1. 1988.

Набрано на Головном предприятии ТППО «Матбуот» Государственного комитета по делам издательства полиграфии и книжной торговли. Отпечатано в типографии № 3. Ташкент ул. Мурадова 1.