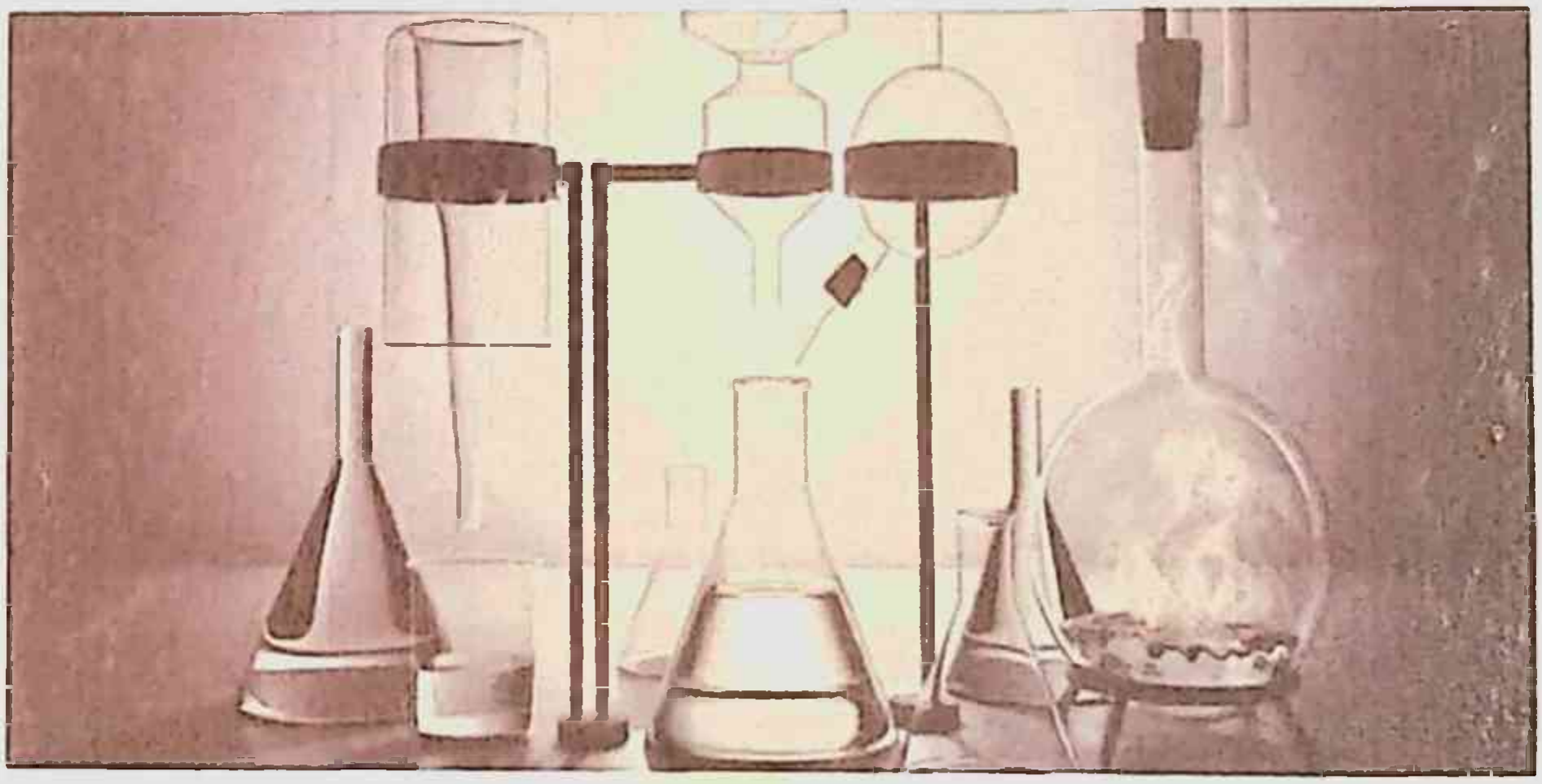
X.R. TUXTAYEV, A.T. SHARIPOV,
S.N.AMINOV

NOORGANIK KIMYO



TOSHKENT

546

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

X.R. TUXTAYEV, A.T. SHARIPOV, S.N. AMINOV

NOORGANIK KIMYO

O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan darslik sifatida tavsiya etilgan

Sam DTI
axborot-resurs markazi
1316y

TOSHKENT – 2018

UO'K: 546(075.8)
KBK 24.1ya73
T 98

T 98 X.R. Tuxtayev, A.T.Sharipov, S.N.Aminov. Noorganik kimyo. Darslik. –T.: «Fan va texnologiya», 2018, 560 bet.

ISBN 978–9943–11–887–4

Mazkur darslikda farmatsevtika instituti talabalari uchun noorganik kimyoning nazariy asoslari berilgan.

Talabalarga qulay bo'lishi maqsadida avval kimyoning qonunlari, reaksiyalarning energetikasi, tezligi, eritmalar to'g'risidagi ta'limot, atom va molekula tuzilishi hamda elementlar kimyosi yoritilib, bu ma'lumotlar talabalarga o'qiladigan ma'ruzalarga mos kelishi, mavzuga tegishli nazariy savollar va masalalarni mustaqil ishlash uchun kerakli nazariy asoslar ham keltirilgan.

Darslik ma'lumotlaridan tibbiyot oily o'quv yurtlarining talabalari, magistrantlar, aspirantlar va tibbiyot kollejlarining iqtidorli o'quvchilari ham foydalanishlari mumkin.

Kimyo fanlari doktori, professor S. N. Aminov tahriri ostida

Taqrizchilar:

A.A. Shabilalov – Toshkent farmatsevtika instituti anorganik, analitik, fizik va kolloid kimyo kafedrasi professori, k.f.d;

Sh.A. Qodirova – O'z MU kimyo fakulteti umumiy, noorganik va analitik kimyo kafedrasi professori , k.f.d.

ISBN 978–9943–11–887–4

© «Fan va texnologiya» nashriyoti, 2018.

SO'Z BOSHI

Ushbu qo'lingizdagi darslik mualliflarining 2011-yil nashr etilgan "Noorganik kimyo" darsligining butunlay qayta ishlangan nashri bo'lib, farmatsevtika institutining va pedagogika universitetlarining biologiya, tibbiyot, farmatsiya mutaxassisliklarni egallashga kirishgan talabalarga mo'ljallangan. Bu darslikdan kimyoni chuqur o'rganayotgan kollejlar va litseylarning o'quvchilari hamda o'qituvchilari ham foydalanishlari mumkin. Darslikning o'ziga xos tarafi unga oxirgi yillardagi xorij manbalari ma'lumotlari ham kiritilgan. Ilmiy, texnik va innovatsion texnologiyalar davrida ko'p fanlar qatori Noorganik kimyo fanida ham keskin o'zgarishlar amalga oshdi. Ayniqsa yuqori sezgirlikka ega ko'pdan-ko'p fiziko-kimyoviy usullar hamda kichik zarralarni atomlar chegarasida ko'ra oluvchi mikroskoplarni yaratilishi Noorganik kimyoni jadal sur'atlar bilan oldinga siljishiga sabab bo'ldi.

Darslikda Noorganik kimyo sohasida ishlayotgan vatanimiz olimlarining olib borayotgan ishlari hamda bu sohada dunyoning yetakchi universitetlari va ilmiy markazlarida olib borilayotgan fanning eng yangi yutuqlari alohida e`tiborga olindi.

Oldingi darslikdan farqli o'laroq talabalarni bilim darajasi ancha yuqoriligi darslik materillarini bayon etishda hisobga olingan. Nazariy materillarni bayon etishda ma'lumotlarni qaysi manbalardan olinganligi ko'rsatilgan.

Bu borada AQSH, Kanada, Yevropa va Avstraliyada asosiy adabiyot sifatida qo'llaniladigan prof. D.Shrayver va prof. P.Etkinslarning (Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins, T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.) Noorganik kimyo kitobi bizni ushbu darslikni yozishda alohida ilhom berganligini aytishni lozim topdik. Darslikni deyarli barcha boblarida ushbu manba materiallarini doimiy e'tiborga oldik.

Darslikda nazariy ma'lumotlar blan bir qatorda qattiq moddalarning tuzilishiga alohida e'tibor berildi. Bunda oddiy moddalar va metallarning hamda ion tuzilishga ega moddalarning kristallari tuzilishi e'tiborga olindi. Eritmada bo'lsa, kislota va asoslar to'g'risidagi Luis nazariyasi, Brensted-Lourining kislota va asoslarning tasavvurlari,

eritmadagi jarayonlarda qo'llanildi. Ayniqsa kompleks birikmalar mavzusiga alohida e'tibor berildi. Elementlar kimyosida ham moddalarning fazoviy tuzilishi hamda ularning kristallari, shakllari doimiy e'tiborga olindi. Darslik farmatsevtika institutlari farmatsiya, sanoat farmatsiyasi, biotexnologiya, kasb ta'limi, metrologiya mutaxassisligi talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib, Noorganik kimyo fani dasturlariga mos keladi. Darslik, uni yozishda ishtirok etgan mualliflarning uzoq yillardan beri Noorganik kimyodan olib borgan saboqlari va tajribalarining natijasidir.

O'zbekiston Respulikasining "Ta'lim to'g'risida" gi qonuni va "Kadrlar tayyorlash milliy dasturi" dan kelib chiqqan holda o'quv sifatini yangi bosqichga ko'tarishda zamonaviy o'quv adabiyotlari zarur bo'ladi. Bu adabiyotlar ayniqsa talabalarning mustaqil bilim olish jarayonlarida juda qo'l keladi.

Talabalarga yordam berish maqsadida har bir mavzuga oid nazariy bilimlar mukammalroq bo'lishiga harakat qilindi. Barcha mavzularni uch qismga bo'lib ko'rsatish mumkin. Birinchi qismda umumiy kimyoning nazariy asoslari yoritildi. Bu bo'limga Noorganik moddalarning sinflanishiga qisqacha to'xtalib, kimyoviy reaksiyalarning energetikasi, reaksiyalar tezligi, eritmalar mavzusi yangi talqinda yoritildi. Darslikni asosiy qismi Noorganik kimyoga tegishli bo'lib bunda biogen elementlar to'g'risida ma'lumotlar, so'ngra metallarning umumiy xossalariga e'tibor berildi. Darslikning uchunchi qismida metallmaslarning umumiy xossalari va metallmaslarga tegishli biogen elementlar tavsifi berilgan. Har bir mavzuga tegishli bo'lgan nazariy savollar, masalalar va testlarni ham keltirishni lozim topgan holda bu talabalarning mustaqil ta'lim olish jarayonlarini shakllantirishda kerak bo'ladi deb hisobladik.

Hozirgi paytda kimyo fani biologiya, biokimyo va tibbiyot bilan chambarchas bog'langan. Ana shu fanlar chegarasida yangi fan – bionoorganik kimyo ham paydo bo'ldiki, bu fanda tirik organizmda ketayotgan jarayonlarning kimyosi o'rganiladi.

Darslikda ba'zi noorganik moddalarning olinishida mahalliy xomashyolar zaxirasi va imkoniyatlariga ko'proq e'tibor berilgan. Mamlakatimizda mavjud kimyoviy korxonalar, ilmiy muassalar to'g'risida ham ma'lumot berishni lozim topdik. Shuningdek, kimyoviy texnologiya va kimyo sanoatining istiqbolli yo'nalishlari ham darslikda o'z aksini topgan.

Tibbiyotda va dorishunoslikda ko'p ishlatiladigan ba'zi kimyoviy birikmalarning asosiy fizik-kimyoviy ko'rsatkichlari va xossalarini ham

yoritishni zarur deb hisobladik. Darslikda keltirilgan fizikaviy o'lchovlar qiymati, atamalar va belgilar SI tavsiyalariga mos kelishi e'tiborga olindi.

Birinchi marta hozirgi zamon uchun eng muhim hisoblangan nanotexnologiya elementlaridan tushuncha berishga harakat qildik. Darslikning oxirida mamlakatimizdagi kimyo fani va sanoati istiqbollari to'g'risida ma'lumotlar keltirilgan. Darslikda yuqori bosqichlarda o'qitiladigan analitik, organik, fizik, farmatsevtik, biologik va toksikologik kimyo fanlarini o'zlashtirish uchun o'ziga xos zamin tayyorlandi deb o'ylaymiz. Ayniqsa, ko'p tonnali ishlab chiqariladigan moddalarning bir necha olinish usullari ko'rsatilib, ularning ichida iqtisodiy samaraliroq usullarga e'tibor qaratildi.

Mualliflar darslikni tayyorlashda qimmatli maslahatlar bergan Toshkent farmatsevtika instituti noorganik, analitik, fizik va kolloid kimyo kafedrasining xodimlari: professor A.A.Shabilalov, dotsent K.A.Cho'lponovga o'z minnatdorchiliklarini bildiradilar hamda darslikni avvalgi nashrlarida faol ishtirok etgan dotsent R.A.Aristanbekovni chuqur hurmat bilan yod etadilar.

Mualliflar ushbu darslik lotin grafikasida tayyorlangani uchun va materiallarni bayon etishda o'ziga xos yo'nalishni e'tiborga olgan holda yuboriladigan taqriz, kamchilik va tanqidlarni mamnuniyat bilan qabul qiladilar.

Toshkent farmatsevtika instituti
Noorganik, fizik va kolloid kimyo
kafedrasining professori, k.f.d. **S.N.Aminov**
O'zbekiston fan arbobi

Zamonaviy muammolarni hal etishda kimyo fanining o'rni

O'zbekiston Respublikasi kimyo sanoati keng rivojlangan mamlakatlardan biridir. Agar bizda oziq-ovqat, to'qimachilik, teri ishlab chiqarish, kimyoviy o'g'itlar, sintetik yuvish vositalari, neft, metallurgiya, gazni qayta ishlash sanoatlarining barchasi kimyoviy sanoat bilan chambarchas bog'liqligini hisobga olsak, kimyoviy moddalar ishlab chiqarish va ularni sanoat miqyosida turli sohalarga yetkazib berish qanchalik muhimligini his etish mumkin. Yuqoridagilarga yana bir muhim sohani qo'shish mumkin. Bu soha dori-darmonlar va ular asosidagi yordamchi moddalarni ishlab chiqarish hamda sanoat maqsadlari uchun foydalanishdir.

Dori-darmonlar ishlab chiqarishni zamonaviy talablar darajasida tashkil etish va amalga oshirish uchun kimyo fanini chuqur egallagan yosh mutaxassislar kerak bo'ladi. Ular kimyo fani va kimyoviy texnologiyani zamonaviy talab darajasida egallagan bo'lishlari kerak.

Fan va texnika taraqqiyoti davrida kimyo sanoati va dori-darmonlar ishlab chiqarish muammolari o'zaro bir-biriga bog'liq bo'lib quyidagilarni e'tiborga olish zarur:

– **yangi oziq-ovqat mahsulotlari ishlab chiqarish va ularning samaradorligini oshirish.** Oxirgi paytlarda mamlakatimizda qishloq xo'jalik mahsulotlarini qayta ishlashga keng ko'lamda e'tibor berilmoqda. Yangi mahsulotlar ishlab chiqarishda konservantlar, bo'yoq moddalari, biologik faol qo'shimchalar, mikroelementlar va boshqalar kerak bo'ladi. Ishlab chiqariladigan mahsulotlarning yangi, tezkor va samarali sifat nazoratini tashkil etish esa yanada muhim vazifa hisoblanadi.

– **dori-darmonlar ishlab chiqarishda yangi kimyoviy moddalar va materiallardan foydalanish hamda ularni imkoni boricha mahalliy xomashyo zaxiralariga almashtirish.** Dori-darmonlar olishda keng ko'lamda kimyoviy moddalar ishlatiladi. Bu kimyoviy moddalarning ichidan bezararlarini, yuqori samaradorligini va mahalliy xomashyo zaxiralari borlarini izlab topish amaliy jihatdan juda dolzarb. Bu sohada respublikamizning boy tabiiy va mineral manbalari e'tiborga olinsa, ishlar ko'lami kengligi va zarurligi ko'rinadi.

– **yangi dorivor moddalar olishning tabiiy manbalaridan keng foydalanish.** O'zbekistonning juda katta hayvonot va o'simliklar tabiiy zaxirasiga ega ekanligi bu sohada dorishunoslar va kimyogarlar hali juda katta ishlarni amalga oshirishi kerakligini ko'rsatadi. O'simlik va

hayvonot dunyosidan biofaol moddalar ajratib olish, ulardan yangi sintezlarni amalga oshirish, turli tarkibiy qismlarga ajratish, ularning ichidan samaradorlarini izlab topish va faolligini baholash katta ahamiyatga ega.

– **dori-darmonlar ishlab chiqarish va mahalliy kimyo sanoatining jadal rivojlanishi toza suv ishlab chiqarish, yer osti boyliklaridan to'g'ri foydalanish va eng muhimi ishlatilgan suvni tozalash muammolarini yuzaga keltiradi.** Kimyo va farmatsevtika sanoatining kengayishi bilan mahalliy kichik korxonalarning soni borgan sari ortib bormoqda. Bu korxonalarning har biri toza suvdan foydalanadi va ma'lum oqava suv chiqindilari ishlab chiqazadi. Korxonalar chiqindi suvlarini tozalash va iloji boricha aylanma suvdan foydalanish juda muhim vazifalardandir. Keyingi paytlarda metallar, brom, yod, o'gitlar olishda yer osti suvlaridan keng foydalanilmoqda. Shuning uchun ham toza suv ishlab chiqarish va oqava suvlardan oqilona foydalanish samarali yechimga ega bo'lishi kerak bo'lgan vazifalardan biri hisoblanadi.

– **yangi texnologiyalarning ustuvor usullaridan foydalanish.** Hozirgi paytda kimyoviy o'zgarishlarni amalga oshirish uchun kimyoga yangi texnologiyalar kirib kelmoqda. Bularga kimyoviy reaksiyalarni yuzaga keltirishning yangi usullari, nanotexnologiya usullaridan foydalanib hayotiy zarur mahsulotlar yaratishning ustuvor usullarini ishlab chiqish kiradi. Nanotexnologiya usullaridan foydalanib, yaratilgan materiallar o'zining xossalari bilan odatdagi kimyoviy moddalardan keskin farq qiladi. Dori-darmonlar olishda ham zamonaviy usullardan foydalanib samarali dori vositalari yaratilmoqda. Bu o'rinda nanotexnologiya usullaridan foydalanish o'ziga xos yangi ekologik muammolarni ham yuzaga keltirishini hisobga olmoq kerak.

– **ilmiy texnik va axborot texnologiyalaridan unumli foydalanish.** Kimyo fani juda qiziqarli fan hisoblanib jamiyat hayotida muhim o'rin tutadi. Bu fanda yuzaga keladigan kashfiyotlar jamiyatda juda katta o'zgarishlarni yuzaga keltirgan. Kimyo sohasida ishlayotgan olimlar ilmiy yangiliklarni, nazariyalarni va olingan tajriba natijalarini bir-birlariga yetkazib turadilar. Buning uchun kimyogarlar orasida ma'lum fan sohasida anjumanlar o'tkaziladi. Turli-tuman kimyoviy jurnallarda ilmiy maqolalar, risolalar, ma'ruzalar, monografiyalar kimyoning turli sohalari bo'yicha chop etiladi. Turli mamlakatlardagi kimyogar olimlar orasida o'zaro ilmiy aloqalar o'rnatiladi, munozaralar va ilmiy yozishmalar amalga oshiriladi.

Hozirgi paytda kimyo fani bo'yicha yiliga millionga yaqin yangi birikmalar sintez qilinadi, ularning ichida 4000 ta dori moddalar bor. Shu paytgacha 7 millionga yaqin kimyoviy moddalar olingan. Ularni nomlash, tahlil qilish va turli sohalarda ishlatishga tavsiya etiladi. Kimyoviy moddalarni nomlash Nazariy va amaliy kimyo bo'yicha xalqaro uyushma (IYUPAK) tomonidan ishlab chiqilgan. Ushbu tavsiyalar kimyoning turli jabhalariga kirib bormoqda.

Fan bo'yicha ma'lumotlar to'plash va fandagi o'zgarishlarni kuzatib borish juda muhim. Bu sohada qisqacha ma'lumotlarni 1907-yildan beri chop etiladigan Chemical Abstracts jurnalidan olish mumkin. Har yili jurnalni umumiy formula bo'yicha va mualliflik ko'rsatkichlari izlanishni osonlashtiradi. Rossiya federatsiyasida ham kimyo bo'yicha 1953-yildan beri chop etiladigan «Реферативный журнал химии» moddalar va ularning sintezi hamda xossalari to'g'risida ma'lumotlar beriladi.

O'zbekistonda kimyo fani yangiliklarini bayon etish uchun **"O'zbekiston kimyo jurnali", "Tabiiy birikmalar kimyosi", "O'zbekiston Fanlar Akademiyasi ma'ruzalari", "Farmatsevtika jurnali" ,"Kimyo va texnologiya"** kabi ilmiy jurnallar chop etiladi. Ayni paytda kimyo sohasida fundamental ilmiy tekshiruv ishlari qator institutlarda olib borilmoqda: **O'zbekiston milliy universiteti kimyo fakulteti, O'zbekiston fanlar akademiyasi umumiy va Noorganik kimyo instituti, o'simlik moddalari kimyosi va bioorganik kimyo instituti** va boshqalar.

Toshkent farmatsevtika institutining **Noorganik, analitik, fizik va kolloid kimyo kafedrasida** ham uzoq yillardan buyon biofaol moddalarning koordinatsion birikmalari olinishi, xossalari va ulardan dori vositalari yaratish bo'yicha ilmiy izlanishlar amalga oshirilmoqda. Dunyoda birinchi bor koordinatsion birikmalar sinfiga mansub bo'lgan feramid preparati ishlab chiqilib tibbiyotda kamqonlik kasalligini davolashga tavsiya etilgan va sanoatda ishlab chiqarish yo'lga qo'yilgan (prof. M.A. Azizov). Bu sohadagi izlanishlar oqibatida amaliyotga kamqonlikda, qandli diabet, yurak qon tomirlari kasalliklarida, gepatitda hamda qishloq xo'jaligida chorva va qora mollar mahsuldorligini oshirish uchun 20 ga yaqin preparatlar tavsiya etilgan. Bunday preparatlardan koamid, feramid, kupur, piratsin sanoatda ishlab chiqariladi, kobalt-30, feropir, kogistin, kobalt fitati kabilar tibbiyotga qo'llanishga ruxsat etilgan. Hozirda biofaol koordinatsion birikmalar sintezi professorlar A.A.Shabilalov, H.H.Hakimov, A.F.Do'smatovlar hamda ularning shogirdlari tomonidan davom ettirilmoqda.

Kafedrada professor S.N. Aminov rahbarligida mahalliy xom-ashyolardan dori vositalari yaratish, yangi sirt-faol moddalar sintezi va surtma dorilar uchun asoslar yaratish ustida qiziqarli izlanishlar olib borilmoqda. Uning rahbarligida tabiiy mineral sorbentlar asosida diareyani to'xtatadigan va sorbsion hamda farmakologik xossalari jihatidan Fransiyada ishlab chiqariladigan "Smekta" preparatidan qolishmaydigan "Navbaxtit" deb nomlangan mahalliy dori turi ishlab chiqildi. Shuningdek, texnik oltingugurtni tozlashning yangi usuli ishlatilib, tibbiyotda ishlatiladigan oltingugurt substansiyasi va kapsulasi yaratildi.

Talabalarni ham ilmiy ishga qiziqtirish hamda ilmiy ish bilan shug'ullanishi mustaqil mamlakatimizning rivojlanishi va ilmiy salohiyatini yuksalishida muhim omillardan biri hisoblanadi. Shu tufayli Toshkent farmatseftika institutida talabalarni ilmiy ish olib borishiga katta e'tibor beriladi. Institutda **Talabalarning ilmiy jamiyati** (**TIJ**) tashkil etilgan bo'lib, u talabalarni ilmiy ishga jalb etadi. **TIJ**ning asosiy maqsadi iqtidorli yoshlarni qo'llash, ularning ilmiy maqolalarini chop etish, yoshlarning bilimi, zakovatini namoyon etish uchun sharoit yaratib berish, ularni ilm-fanga, izlanishlarga jalb qilish va qiziqtirishdan iboratdir.

I QISM. UMUMIY KIMYO

1-bob. KIMYONING TARIXI

Kimyo fani moddalarni va ular asosidagi o'zgarishlarni chuqur o'rganadi. Kimyoning mustaqil fan sifatida o'rganilayotganiga 200 yildan ortdi. **Chymeia** – so'zi **quyish, tindirish** ma'nosini beradi. Bu so'z qadimgi sharq tabiblari – farmatsevtlarini o'simliklar asosida dori moddalari tayyorlash jarayonlarida al-kimyogarlar tomonidan tilga olingan.

Boshqacha fikrlarga ko'ra , alkimyo so'zining ildizi **"khem"** yoki **"chemi"** balki **"chima"** – "qora tuproq" yoki **"qora yurt"** ma'nosini anglatgan. Qadimgi Misrda kimyogarlar oltin oladigan ustalar deb yuritilgan. Ularni rudalardan turli metallar oladigan sehrgarlar deb ataganlar. Qadimda kimyogarlar o'z faoliyatlarini yer boyliklarini o'rganishga (lotincha humus-yer) bag'ishlaganlar. Shuning uchun ham kimyo yer to'g'risidagi san'at deb qaralgan. Kimyogar esa yerdan turli metallar oladigan san'atkor deb hisoblangan.

Insonlar juda qadimdan oltin, kumush, mis, temir kabi metallarni ajratib olishni bilganlar. Musallas, sirka, dori-darmon, teri oshlash, matolarni bo'yash, bo'yoqlar tayyorlash, kulolchilik asosida kimyo elementlari yotadi. Ammo nazariy kimyo avval yunon filosoflari asarlarida, keyinchalik arablar asarlarida paydo bo'la boshladi. Arab olimlari va kimyogarlari amaliy kimyoni ancha boyitdilar. **Jabr ibn Xayon, ar-Raziy**, o'zbek olimlaridan **al-Farobiy, Abu Rayhon Beruniy, Muso Xorazmiy, Abu Ali ibn Sino** butun dunyoga tanilgan olimlar hisoblanadi. Ular turli minerallar, kimyoviy moddalar, o'simliklar asosidagi har xil ajratmalar va hayvonlar mahsulotini ajrata bilishgan hamda o'z asarlarida ana shunday moddalar olinishini bayon etganlar.

IV asrdan XVI asrning o'rtalarigacha bo'lgan davr alkimyo davriga kiritiladi. Bu davrda turli metallardan oltin va kumush olish asosiy maqsad qilib olingan. Simob va oltingugurt har qanday metallni olishga asos bo'ladi deb hisoblangan.

XVI asrdan boshlab **yatrokimyo – davolash kimyosi** paydo bo'ldi. "Yatrokimyo" so'zi yunoncha "iatros"- vrach, ya'ni shifikor demakdir.

Yatrokimyoning asoschisi nemis olimi **T.Parasels** (1493–1541) edi. Barcha hayotiy jarayonlar kimyo nuqtayi nazaridan tushuntirila boshlandi. Temir, mis, simob, mishyak, qo'rg'oshin, surma va boshqa elementlar birikmalarining dori sifatidagi ta'siri o'rganildi. Parasels birinchi marta kasallarni davolashda noorganik moddalarni qo'llay boshladi. Bu shifokorlarda kimyoga boshqacha qarashga olib keldi. Kimyo amaliyotga keng qo'llanila boshladi.

XVII asrdan boshlab kimyoda flogiston (flogiston-yunoncha yonuvchanlik) nazariyasi hukm surgan. Nemis olimi **G.Shtal** yonish, oksidlanish, qaytarilish jarayonlarini tushuntirish uchun bu nazariyani yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra metall yonsa flogiston ajraladi, shu tufayli og'irlashadi. Ko'mirda flogiston ko'p bo'ladi va u zang bilan qizdirilsa uni metallga aylantiradi. Ammo keyinchalik bu nazariya noto'g'ri bo'lib chiqdi.

Shved farmatsevti **K.Sheele** (1742–1786) limon, olma, vino, sut va boshqa kislotalarni ochdi. Uning eng muhim kashfiyotlaridan biri kislorod va azotni ochganligidir.

XVIII boshlarida rus olimi **M.V.Lomonosov** moddalar massasining kimyoviy jarayonda o'zgarmasligini isbotlab, flogiston nazariyasi noto'g'riligini ko'rsatdi.

Nemis shifokori **Yu.Mayer** (1814–1878) va ingliz olimi **J.Joul** ish va energiyaning aylanish jarayonlarini tekshirdilar. **Yu. Mayerning** termodinamikaning I qonunini ochganligi olamshumul voqea bo'ldi. Keyinchalik fransuz olimi **A.Lavuaze** metall qizdirilganda havodagi kislorod bilan ta'sirlanishini isbotladi. U yonish, oksidlanish jarayonlarini to'g'ri ifodaladi. **J.Dalton** o'z tajribalariga asoslanib, atomistik nazariyani yaratdi va birikmalarda kimyoviy elementlar qanday nisbatda bo'lishini to'g'ri ko'rsatdi.

Fransuz biologi **Lui Paster** (1822–1895) bijg'ish jarayonlarining samaradorligini oshiradigan usullarni ishlab chiqib, dori moddalarni va jarrohlik asboblarini zararsizlantirish usullarini ko'rsatib berdi.

1869-yil **D.I.Mendeleyev**ning elementlar davriy sistemasini yaratganligi kimyoning rivojlanishida katta ahamiyatga ega bo'ldi.

Nemis bakteriologi **P.Erlix** kimyoviy terapiyaning ilmiy asoslarini ishlab chiqdi. Hozirgi kunda tibbiyotni kimyoning yangiliklarisiz tasavvur qilish mumkin emas. Davolashning samarasi, bemorlarning tez tuzalishi dori turlariga, dorilar to'g'risidagi fan–farmatsiyaning rivojiga bog'liqdir. Kelajakda yangi va samarali kimyoviy moddalar juda zarur. Bu sohada antimikrob, kuyganga qarshi, shamollashni oldini olish

uchun, qon to'xtatuvchi, xavfli o'smalarga (saraton) qarshi qo'llash mumkin bo'lgan yangi kimyoviy moddalar olish ustida ilmiy ishlar jadal olib borilmoqda.

Keyinchalik O'rta Osiyoda kimyoning rivojlanishida o'zbek olimlari akademiklar **S.Yu.Yunusov, O.S.Sodiqov, M.N.Nabiyev, H.U.Usmanov, K.S.Ahmedov, M.A.Askarov, A.S.Sultonov, N.A.Parpiyev, B.M.Beglov, S.T.To'xtayev, A.A.Akbarov, T.Azizov, M.F.Obidova, S.Sh.Rashidova, Z.S.Salimov, S.I. Iskandarov, Yu.S.Toshpo'latov, Sh.I.Salixov** va boshqalarning xizmati katta bo'ldi.

O'zbekiston Fanlar Akademiyasi umumiy va Noorganik kimyosi instituti kimyo fani bo'yicha yirik tadqiqotlar olib borilayotgan fan o'choqlaridan biridir. Bu dargohda elektrokimyo, kataliz, silikatlar, siyrak–yer elementlari, mineral sorbentlar va qator yo'nalishlar bo'yicha Noorganik kimyo sohasida ilmiy izlanishlar olib boriladi.

Toshkent farmatsevtika institutida ham uzoq yillar koordinatsion birikmalar kimyosi bo'yicha ilmiy izlanishlar olib borilgan (prof. **M.A.Azizov, prof. H.H.Hakimov**). Tibbiyotga feramid, kupfur, ferrosink kabi dori moddalari joriy etilgan. Koordinatsion birikmalar kimyosi bo'yicha hozirgi paytda ham ilmiy ishlar keng ko'lamda davom etmoqda (professorlar **N.A.Parpiyev, A.A.Shabilalov, O.O.Xodjayev** va boshqalar).

1.1. Asosiy tushunchalar

Atom massasi. Atomlarning massalari juda kichik bo'ladi. Bu o'lchamlar 10^{-25} kg dan 10^{-27} kg gacha boradi. Bunday kichik qiymatlar bilan ishlash qiyin. Shu sababli, atomlarning absolyut massasi o'rniga "nisbiy atom massa" tushunchasi qabul qilingan. Uning o'lchov birligi qilib "uglerod birligi" olingan.

1961-yilda atomning massa birligi qabul qilingan. Ba'zan bu tushuncha atomning uglerod birligi deyiladi (a.u.b.). Atomning uglerod birligida ifodalangan massasi atom massa deyiladi. Bunda barcha hisoblashlar uglerodning $^{12}{}_{6}C$ izotopiga nisbatan olib boriladi. Shunday o'lchovga ko'ra kislorodning nisbiy atom massasi 15,9994 ga vodorodning nisbiy atom massasi 1,0079 a.u.b. ga teng. Masalan, mis atomining massasi A_r = 64 u.b. deyilsa, mis atomi $_{6}{}^{12}C$ atomi massasining 1/12 qismidan 64 marta og'irligini ko'rsatadi. Elementlar nisbiy atom massasini qiymati davriy jadvalda berilgan. Bu qiymatlar hisoblashlarda ishlatiladi.

Molekular massa. Modda molekular massasiga teng bo'lib, uglerod birligida ifodalangan og'irligiga molekular massa deyiladi. Molekular massa ham uglerod birligida o'lchanadi. Shuning uchun "nisbiy molekular massa" deyiladi va M_r bilan belgilanadi. $M_r(Cl_2)=71$ u.b., $M_r(HNO_3)=63$ u.b..

Ba'zan molekula tarkibi birgina atomdan tashkil topgan bo'lsa, masalan, He, Ar, Hg, Fe, Cu molekular massa atom massasiga teng bo'ladi: $M_r(Cu)=63,546$ u.b. yoki 63,546 g/mol.

Mol modda miqdorining birligi. 12 g uglerodning $^{12}_{6}C$ izotopida qancha atom bo'lsa, shuncha molekulalar, atomlar, ionlar, elektronlar va boshqa struktura birliklari bo'lgan modda miqdori mol deyiladi.

Mol tushunchasi nimaga nisbatan qo'llanishiga qarab turli zarrachalarni anglatishi mumkin: mol atomlar (Cl), mol ionlar (Cl^-), mol molekula (Cl_2), ularning massalari mos ravishda 35,5 g; 35,5 g; 71 g.

1 mol modda tarkibidagi struktura birliklari soni yuqori aniqlikda hisoblangan. Bu son Avogadro soni deyiladi va uning qiymati $6,02 \cdot 10^{23}$ ga teng.

1 mol moddaning massasi molyar massa deyilib, son jihatdan u nisbiy molekular yoki nisbiy atom massaga teng bo'ladi, lekin g/mol da o'lchanadi.

Moddaning miqdorini (n) topish uchun uning massasini (m) molyar massaga bo'lish kerak. Molyar massa M harfi bilan belgilanadi:

$$n = \frac{m}{M}$$

Moddaning massasi uning miqdorini molyar massaga ko'paytirish orqali topiladi:

$$m = n \cdot M$$

Molyar massa modda massasining, miqdoriga nisbatiga teng:

$$M = \frac{m}{n}$$

M—molyar massa, g/mol; m–modda massasi, g; n–modda miqdori, mol.

1.2. Gazlarning molekular massasini aniqlash

1.Gaz moddaning molekular massasini aniqlash Avogadro qonuniga asoslanadi. 1 mol gaz normal sharoitda 22,4 l hajmni egallaydi. Agar biz ma'lum hajmdagi gazning ma'lum harorat va

bosimda massasini bilsak, uning molekular massasini hisoblab chiqara olamiz.

1 l Cl_2 gazi ———————— 3,16 g kelsa

22,4 l ———————————— x g keladi x=70,78 g= 71 g ,

bu Cl_2 ni molekular massasini ko'rsatadi.

2.Gazning molekular massasi aniq bo'lgan boshqa gazga nisbatan zichligi ma'lum bo'lsa, uning molekular massasini quyidagi formula bo'yicha hisoblab topish mumkin. Bunda odatda gazning havo va vodorodga nisbatan zichliklari olinadi.

$$M_{gaz} = 29 \cdot D_{havo}$$

3. Gazning ma'lum sharoitdagi massasi, hajmi, bosimi va harorati ma'lum bo'lsa, Mendeleyev-Klayperon tenglamasidan foydalanib, uning molyar massasi hisoblab chiqariladi:

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V}.$$

M – gazlarning molyar massasi, g/mol; P – gazning bosimi, kPa; V – gazning hajmi, l; T – gazning harorati, K; m – gazning massasi, g; R – universal gaz doimiysi (8,31 j/mol).

1.3. Atom massani aniqlash usullari

Avogadro qonuni oddiy gazlar tarkibiga kiradigan atomlarning massalarini topishga imkon beradi. Ko'p gazlar ikki atomli bo'lgani uchun, atom massani topishda molekular massa 2 ga bo'linadi.

Atom massani aniqlash italiyalik olim S.Kannitsaro tomonidan taklif etilgan bo'lib, molekular massasi aniqlanishi kerak bo'lgan moddaning imkoni boricha ko'proq uchuvchan birikmasi yoki gaz holatda bo'lgan hosilasi olinadi. Masalan, uglerod birikmalari asosidagi uchuvchan birikmalardan (1.1-jadval) uglerod atom massasini aniqlash ko'rsatilgan.

Kannitsaro usuli bo'yicha uglerodning atom massasini aniqlash

1.1-jadval

Birikmalar	Molekular massasi	Uglerodning massa %	1 ta molekuladagi uglerodning massasi,a.u.b.
CH_4	16	75,00	12
CO	28	42,85	12

1.1-jadvalning davomi

CO_2	44	27,27	12
C_2H_2	26	92,31	24
C_6H_6	78	92,31	72

Uglerodning atom massasi 12 a.m.b. ortiq bo'lishi mumkin emas.

Bu usulning kamchiligi shundaki, usul faqat gaz moddalarning yoki oson bug'lanuvchan moddalarnigina molekular massasini tajribada o'lchab so'ngra elementning atom massasini topishga imkon beradi.

Oddiy moddalarning qattiq holda solishtirma issiqlik sig'imini o'lchash orqali atom massani aniqlash (P.L.Dyulong va A.Pti,1819- y.). Juda ko'p har xil metallar uchun qattiq holatda molyar issiqlik sig'imi deyarli bir xil ekanligi aniqlangan. O'rtacha bu qiymat 26 J/(mol·K) ekanligi topilgan.

1 mol atom moddaning haroratini 1 °C oshirish uchun zarur bo'lgan issiqlik miqdori atom issiqlik sig'imi (C_{atom}) deyiladi.

$$A = \frac{26}{C_{atom}}$$

A – element atom massasi; C_{atom} – elementning atom issiqlik sig'imi.

4. Agar elementning ekvivalent massasi va valentligi ma'lum bo'lsa, uning atom massasini aniqlash mumkin.

$$E = \frac{A}{V}; \qquad A = E \cdot V$$

A – elementning atom massasi; E – ayni elementning ekvivalent massasi; V – elementning valentligi.

Kimyoviy jarayonlar qonuniyatlarini bilish kasalliklarning paydo bo'lish sabablarini tushunishga hamda uni davolashning samarali usullarini topishga yordam beradi. Shifokorlar va dorishunoslar odam organizmidagi kimyoviy jarayonlarga doimo alohida e'tibor beradilar.

1-bobga tegishli savol va masalalar

1. Metallning ma'lum bir miqdori 0,4 g kislorod va 6,34 g galogen bilan birika oladi. Galogenni aniqlang (javob: yod).

2. Agar 6,48 g metall 6,96 g sulfid hosil qiladigan bo'lsa, metallning ekvivalentini aniqlang (javob: 108 g/mol;).

3. 3,6 g metall oksididan metallni qaytarish uchun normal sharoitda 1666 ml vodorod sarflangan. Oksidning va metallning ekvivalent massalarini hisoblang (javob: 24,2 g/mol; 16,2 g/mol).

4. 0,572 g aluminiy kislota bilan reaksiyaga kirishganda 0,936 l vodorod (n.sh.) ajralib chiqqan. Agar aluminiyning ekvivalent massasi 8,99 g/mol bo'lsa, vodorodning ekvivalent hajmini hisoblang.

5. Element gidridining tarkibida 8,87% vodorod bo'lsa, shu element ekvivalentini hisoblang (javob: 10,27).

6. Element oksidi tarkibida 31,58% kislorod bo'lsa, shu element ekvivalentini hisoblang (javob: 17,3).

7. 2,68 g metall oksidini vodorod bilan qaytarganda 0,648 g suv hosil bo'lgan. Metall ekvivalentini hisoblang (javob: 29,2).

8. 0,986 g metall xloridiga kumush nitrat ta'sir ettirilganda, 1,722 g kumush xlorid hosil bo'lgan. Metall ekvivalentini hisoblang (javob: 46,67).

9. CO_2 ning NaOH bilan reaksiyaga kirishib: a) $NaHCO_3$; b) Na_2CO_3 hosil qilish reaksiyalaridagi ekvivalentini hisoblang (javob: a) 44g; b) 22g)

10. H_3PO_4 ning KOH bilan reaksiyaga kirishib: a) KH_2PO_4; b) K_2HPO_4; d) K_3PO_4 lar hosil qilish reaksiyalaridagi ekvivalentini hisoblang (javob: a) 98g; b) 49g; d) 32,7.

11. Fosfor xlor bilan ikki xil birikma hosil qiladi. Bu birikmalarda qaysi elementning ekvivalenti o'zgarmas qiymatga ega?

12. Metallning ekvivalent massasi kislorodnikidan 2 marta ko'p bo'lsa, oksidining massasi metallnikidan necha marta ko'p?

a)1,5 marta; b) 2 marta; d) 3 marta.

13. Oltingugurt xlor bilan S_2Cl_2 va SCl_2 kabi birikmalar hosil qiladi. SCl_2 da oltingugurtning ekvivalenti 16 g/mol ekanligini hisobga olib, S_2Cl_2 da uning ekvivalenti qancha ekanligini ko'rsating.

a) 8 g/mol; b) 16 g/mol; d) 32 g/mol.

14. $CrCl_3$ va $Cr_2(SO_4)_3$ birikmalarda xromning ekvivalenti bir xilmi?

15. a) Quyidagi birikmalarda oltingugurt atomining ekvivalent massasini hisoblang: Na_2S, H_2SO_3, $CuSO_4$.

b) Birikmalarning ekvivalent massasini aniqlang:

NH_4OH, $H_4P_2O_7$, Mn_2O_7, $Ca_3(PO_4)_2$.

d) Quyidagi reaksiyada fosfat kislotaning ekvivalentini hisoblang:

$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 + 2H_2O$.

16. a) quyidagi birikmalarda azotning ekvivalenti atom mollarining qancha qismini tashkil etishini hisoblang:

$NaNO_3$, NH_3, HNO_2, NO_2.

b) birikmalarning ekvivalent massalarini aniqlang:

K_2CO_3, $Fe(OH)_2$, H_3AsO_4, CrO_3.

d) xrom (III) gidroksidining quyidagi reaksiyadagi ekvivalentini hisoblang:

$2Cr(OH)_3 + Ba(OH)_2 = Ba(CrO_2)_2 + 4H_2O$

17. a) quyidagi birikmalarda oltingugurt ekvivalenti atom mollarining qancha qismini tashkil etishini hisoblang:

FeS, FeS_2, Fe_2S_3.

b)birikmalarning ekvivalent massalarini aniqlang:

H_5IO_6, $Ca_3(PO_4)_2$, N_2O_5.

d)quyidagi reaksiyada aluminiy gidroksidning ekvivalentini hisoblang:

$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3AlO_3 + 3H_2O$

18. a) xromning ekvivalenti atom mollarining qancha qismini tashkil etishini hisoblang:

CrOHCl, $Cr_2(SO_4)_3$, CrO_2Cl_2.

b) murakkab moddalarning ekvivalent massalarini aniqlang:

H_6TeO_6, $ZnSeO_4$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

19. a) temirning ekvivalenti atom mollarining qancha qismini tashkil etishini hisoblang:

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, $BaFeO_4$, $NH_4Fe(SO_4)_2$.

b) murakkab moddalarning ekvivalent massalarini aniqlang:

$H_4P_2O_7$, Na_2SiO_3, MnO_2.

d) tuzning ($Ca_3(PO_4)_2$) reaksiyadagi ekvivalentini hisoblang:

$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$.

e) birikmalarda marganesning ekvivalenti atom mollarining qancha qismini tashkil etishini hisoblang:

Mn_2O_3, MnO_2, Mn_2O_7, MnO_3.

f) murakkab moddalarning ekvivalent massalarini aniqlang:

K_4MnO_4, K_2MnO_4, $KMnO_4$.

g)kislotaning reaksiyadagi ekvivalentini hisoblang:

$H_3PO_4 + 2KOH = K_2HPO_4 + 2H_2O$.

20. a) oksidlovchining ekvivalentini hisoblang:

$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$.

b) 0°C va 94,643 kPa bosimda 0,34 g metall kislotadan 59,94 ml vodorodni siqib chiqarsa, metallning ekvivalent massasini aniqlang (javob: 68,0 g/mol).

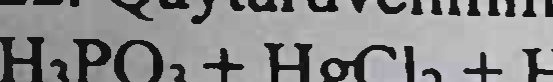
21. a) oksidlovchining ekvivalentini hisoblang:

$K_2Cr_2O_7 + 14HCl_{(kons)} \rightarrow 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O + 3Cl_2$

axborot-resurs markaz
1316 y

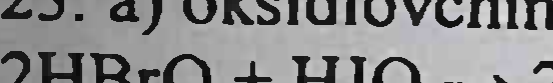
b)20,06 g metall qizdirilganda, 21,66 g oksid hosil bo'lgan. Metallning ekvivalent massasini hisoblang (javob: 100,3 g/mol).

22. Qaytaruvchining reaksiyadagi ekvivalent massasini hisoblang:



$H_3PO_3 + HgCl_2 + H_2O \rightarrow Hg + H_3PO_4 + 2HCl$.

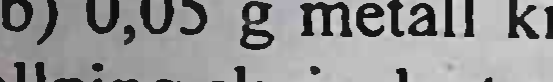
23. a) oksidlovchining reaksiyadagi ekvivalentini hisoblang:



$2HBrO + HJO \rightarrow 2HBr + HJO_3$.

b) 0,05 g metall kislotadan 28 ml vodorodni siqib chiqarsa (n.sh.), metallning ekvivalent massasini aniqlang.

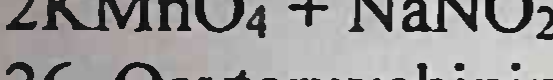
24. a) qaytaruvchining reaksiyadagi ekvivalent massasini hisoblang:



$MnO_2 + NaNO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2MnO_4 + NaNO_2 + 2H_2O$

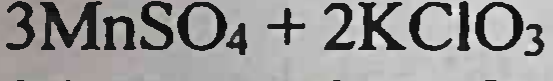
b) 2 g xlorda (n.sh.) qancha ekvivalent xlor bo'ladi?

25. a) Oksidlovchining reaksiyadagi ekvivalentini hisoblang:



$2KMnO_4 + NaNO_2 + H_2O = 2MnO_2 + 3NaNO_3 + 2KOH$.

26. Qaytaruvchining reaksiyadagi ekvivalent massasini aniqlang:



$3MnSO_4 + 2KClO_3 + 12KOH = 3K_2MnO_4 + 2KCl + 3K_2SO_4 + 6H_2O$.

27. Harorati 27°C va bosimi 720 mm sim. ust. bo'lgan gazning hajmi 5 l. shu gazning 39°C va 104 kPa bosimdagi hajmini hisoblang. (J: 4,8 l).

28. Berk idishdagi gazning 12°C dagi bosimi 100 kPa (750 mm) bo'lsa, uning haroratini 30°C ga yetguncha qizdirsak, bosimi qancha bo'ladi? (J: 106,3 mm).

29. 98,7 kPa bosim va 91°C haroratda ma'lum miqdor gazning hajmi 608 ml bo'lsa, shu gazning normal sharoitdagi hajmini toping.(J: 444 ml).

30. Gaz massasini oshirganda qay holda uning hajmi o'zgarmasligi mumkin?

a) haroratini pasaytirganda,

b) bosimni oshirganda,

d) bunday sharoitni yaratib bo'lmaydi.

31. N.sh. da 1 ml vodorodda necha dona vodorod molekulasi borligini hisoblang (J: $2,69 \cdot 10^{19}$).

32. N.sh. da $27 \cdot 10^{21}$ dona gaz molekulasining hajmini hisoblang (J: 1 l).

33. 0,07 kg N_2 21°C harorat va 142 kPa bosimda qancha hajmni egallaydi?

(J: 43 l).

34. Kazbek tog'i cho'qqisida 1 l havoning massasi 0°C haroratda 700 mg keladi. Cho'qqidagi atmosfera bosimini hisoblang (J: 54,8 kPa).

2-bob. MODDALARNING AGREGAT HOLATLARI

2.1. Moddalarning qattiq holati

Atomlar, molekulalar va ionlar moddalarning eng oddiy va sodda tuzilishga ega bo'lgan to'plamlaridir. Odatdagi sharoitda bunday zarrachalar alohida holatda mavjud emas. Kimyoviy jarayonlarda moddaning qattiq, suyuq va gazlardan iborat tashkiliy tuzilmalari, ya'ni agregat holatlari ishtirok etadi. Ana shu tashkiliy tuzilmalar tarkibida bo'lsa atomlar, molekulalar va ionlar bor.

Tabiati jihatidan bu agregat holatlar modda tarkibidagi elektronlarga u yoki bu jihatdan bog'liqdir. Moddalarning turli agregat holatda bo'lishi ularning tarkibidagi zarrachalarning turli ta'sirlanishi tufayli yuzaga keladi. Moddaning agregat holatlaridagi o'zgarishlarda uning steoxeometrik tarkibi o'zgarmaydi, lekin modda tarkibida strukturaviy o'zgarishlar sodir bo'ladi.

Moddalarning qattiq holati amorf yoki kristall ko'rinishda bo'lishi mumkin. Modda amorf holatda bo'lganida uning molekulasi o'zaro tartibsiz joylashgan bo'ladi, qizdirilsa sekin-asta yumshaydi va suyuqlikka o'tadi (shisha). Molekulalar, atomlar va ionlardan tashkil topgan tartibli tuzilmalar kristall holatiga ega. Alohida – monokristallar tabiatda kamdan-kam uchraydi. Ko'pincha polikristallar – har tomonga yo'nalgan kichik kristallar to'plami noto'g'ri shaklga ega bo'ladi va ko'p uchraydi. Kristallarning shaklini ko'rsatish uchun fazoviy koordinat sistemasi qo'llaniladi. Kristallarning geometrik shakliga ko'ra: kubsimon, tetragonal, ortorombik, monoklinik, triklinik va romboedrik kristall strukturalar ko'p uchraydi.

Tashqi ta'sir tufayli bir moddaning o'zi bir necha xil kristall hosil qilsa, bunday hodisa polimorfizm deyiladi. Masalan, grafit va olmos.

Kristall panjara tugunlarida qanday zarrachalar turganligiga qarab kristallarning 4 xil turi ma'lum: atom, molekular, ionli va metall kristall panjara turlari uchraydi.

Atom kristall panjarali moddalarda kristall panjaraning tugunlarida atomlar turadi. Atomlar orasidagi bog' kovalent xususiyatga ega. Bunday kristall panjara hosil qiladigan moddalar qatoriga olmos, grafit, SiO_2, kremniy karbid (SiC), bor karbidi (B_4C_3), bor, germaniy

oksidlarini olish mumkin. Kristall panjara tugunida atomlar turadigan moddalar juda qattiq, yuqori suyuqlanish haroratiga ega.

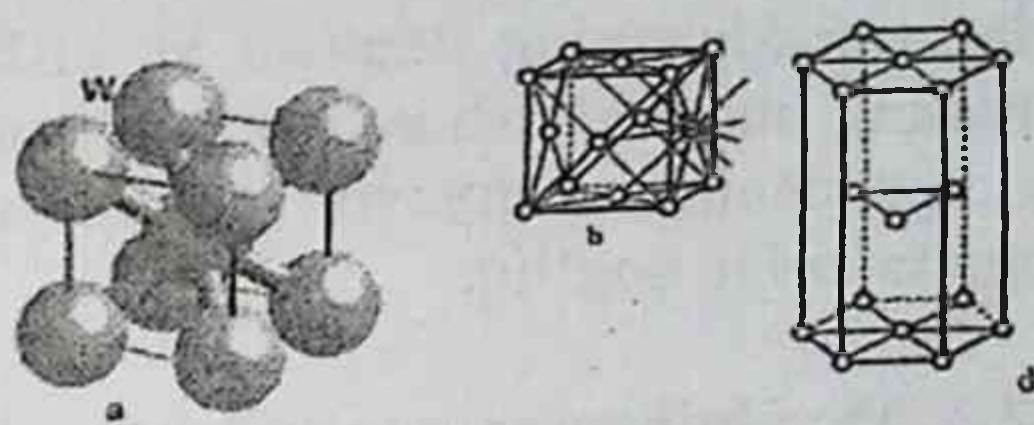
Molekular kristall panjarali moddalar tugunlari alohida qutbsiz yoki qutbli kovalent bog'lanishli molekulalardan tashkil topgan. Odatda, bunday kristall panjarali moddalar past haroratda qattiq holatga o'tadi. Ularga deyarli barcha organik moddalar, ko'pgina noorganik moddalar (**NH_3, CO_2, H_2O, Cl_2, I_2, HCl, HBr, HI, H_2S**, nodir gazlar, oq fosfor, oltingugurt va kislorod allotropik shakl ozgarishlari va boshqalar kiradi. Molekular kristallar shakli turlicha. Masalan, vodorod va geliy kristallari geksagonal holatda joylashgan. Argon va yodning kristallari esa hajmi markazlashgan kub panjaraga ega.

Molekular kristall panjarali moddalar qatoriga sublimatsiyalanadigan qattiq moddalar yod, **CO_2**, naftalinni ham kiritish mumkin. Bunday birikmalar past haroratda qaynaydi yoki suyuqlanadi. Kimyoviy bog'lanish energiyasi yuqori, bog' barqaror. Bunday tuzilishga ega moddalar suvda kam yoki yomon eriydi. Lekin organik erituvchilarda yaxshi erish xossasiga ega bo'ladi.

Ionli kristall panjarali moddalar qatoriga kristall tugunlar kation va aniondan tashkil topgan moddalarni olish mumkin. Bu holatda har bir ionni teskari ishorali ionlar o'rab oladi. Masalan, osh tuzi ionli kristall panjara hosil qiladi. Har bir natriy ioni atrofida teskari ishorali 6 ta xlor ioni joylashgan. Osh tuzi kristallari hosil bo'lishida tugunlarda molekulalar mavjud emas. Osh tuzi kristallari o'zaro bir butun katta kristall hosil qilib polimer tuzilishga ega.

Ionli kristall panjarali moddalar qatoriga tuzlar, oksidlar, ishqorlar, metall va metallmaslardan tuzilgan moddalar kirishi mumkin. Odatda, bunday moddalar qattiq holatda, yuqori haroratda suyuqlanadi, suvda oson eriydi. Eritmalari va suyuqlanmalari elektr tokini yaxshi o'tkazib, dissotsilanish darajasi yuqori bo'ladi.

Metall kristall panjara hosil qiladigan moddalar qatoriga barcha metallar kiradi. Metallar odatda simobdan tashqari qattiq moddalardir. Metallarda kimyoviy bog'lanishning alohida turi mavjudligi sababli kristall panjara tugunlarida metall ionlari joylashgan. Metall ionlari umumiy "daydi" elektronlar bilan bog'langan. Metallarning yuqori elektr va issiq o'tkazuvchanligi, qattiqligi, bog'lanishi, sim va pardalar hosil qilishi "elektron gaz" ga va metall bog'lanishning o'ziga xos taraflariga bog'liqdir.



2.1-rasm. Metallar kristall panjaralarining asosiy turlari.

Metallarning strukturalari bir necha xil holatda bo'lishi mumkin. Hajmi markazlashgan kub panjaralar (2.1-rasm.a) litiy, natriy, kaliy, xrom, molibden, volfram, vannadiyda ana shunday struktura kuzatiladi. Bu metallar uchun koordinatsion son 8 ga teng. Magniy, berilliy, rux, titan, kobalt, ruteniy, osmiy kabi metallar uchun geksagonal panjara (2.1-rasm.d) taalluqlidir. Bundan tashqari, ba'zi metallarda yoqlari markazlashgan kub panjara (2.1-rasm.b.) ham uchraydi. Bunday metallar jumlasiga aluminiy, mis, kumush, oltin, temir, kobalt va nikel, palladiy, platina kiradi.

2.2. Suyuqliklar tuzilishi

Suyuqliklar uchun eng muhim xossalardan biri ularning oqishi va suyuqlik solingan idish shaklini olishi hisoblanadi. Gazlardan farq qilib suyuqlik bosimini o'zgarishi suyuqlik hajmini o'zgatirmaydi. Suyuqliklar uchun "siqiluvchanlik" xos emas. Suyuqliklar "oqish" xossasiga ega. Har qanday suyuqlik gazsimon holatiga o'tkazilishi mumkin. Har bir suyuqlik tarkibi va tuzulishiga mos ravishda ma'lum qaynash haroratiga ega bo'ladi. Masalan, suv 101,325 kPa bosimda 100°C qaynaydi.

Harorat pasayishi bilan suyuqliklar qattiq holatga o'tadi. Suv 0°C da muzlaydi. Moddaning qattiq holatdan suyuq holatga o'tadigan harorat suyuqlanish harorati deyiladi. Suyuqliklarda zarrachalarning joylanishidagi tartib qattiq moddalarnikiga o'xshash bo'ladi. Masalan, suvning strukturasi muznikiga o'xshaydi. Har bir suv molekulasini to'rtta boshqa molekula o'rab turadi.

Suyuqlik tuzilishi ozgaruvchan bo'lib, ayni qattiq moddaning tuzilishi bo'lsa o'zgarmaydi. Suyuqliklar agregat holati va xossalari bo'yicha gazlar va qattiq moddalar orasidagi oraliq holatni egallaydi. Shuning uchun ham ular ma'lum hajmga ega bo'lgani holda shaklga ega emas.

Suyuq holdagi moddalarning tuzilishi va diffuziya, qovushoqlik, to'yingan bug' bosimi, nur sindirish ko'rsatkichi, zichligi, optik zichligi kabi kattaliklar moddaning kimyoviy tarkibi va suyuqlik molekulalarining o'zaro ta'siriga bog'liq.

2.3. Moddalarning gaz va boshqa holatlari

Moddalarning gazsimon holatida molekulalar yoki atomlar erkin harakatlanadi. Bunday holatda gazlar ma'lum shaklga ega emas. Gazlar qaysi idishga solinsa o'sha idishni to'ldiradi.

Har bir gazning holati uning harorati, bosimi va hajmi bilan tavsiflanadi. Gazsimon holatda molekulalarning kinetik energiyasi yuqori, ular siyrak va betartib joylashgan. Gazlarning molekulalari orasidagi masofa bosim ta'siri ostida o'zgartirilishi mumkin. Shuning uchun ham bosim ostida haroratni pasaytirib gazlarni suyultirish mumkin bo'ladi. Bu usul bilan texnikada havo tarkibidagi gazlarni rektifikatsiyalab tarkibiy qismlarga ajratiladi.

Gazlarning eng muhim xususiyatlaridan biri ularning diffuziyalanishidir. Chunki ikkita gaz qo'shilsa, ular bir-biriga o'z-o'zidan aralashib ketadi.

Agar moddani qizdirish orqali harorati ming, yuzming, hatto million °C ga oshirilsa modda ionlashgan gaz-plazma holatiga o'tadi. Moddaning plazma holati tartibsiz harakatlanayotgan atomlar, ionlar va atom yadrolarining aralashmasidir.

10 ming - 100 ming °C dagi haroratda **"sovuq plazma"** hosil bo'ladi. Agar plazma harorati million °C ga yetkazilsa, u **"issiq plazma"** deyiladi.

Yerda plazma holati yashin chaqnaganda, elektr yoyida, argon, neon lampalarida, gaz gorelkasi olovida hosil bo'ladi. Plazma holati yulduzlar, quyosh va galaktikadagi osmon jismlarida uchraydi.

Moddaning holatlari juda yuqori bosimda ham keskin o'zgaradi. Agar bosim 10^9 - 10^{10} ga oshirilsa, kristall panjaradagi atomlar orasidagi masofa keskin kamayib, kimyoviy bog'larning uzilishi ro'y beradi. Xuddi shunday jarayonlar haddan tashqari yuqori bosimda grafitning olmosga aylanishi, borazonning hosil bo'lishi, kvarsning yangi allotropik shakl o'zgarishi stishovitga aylanishi amalga oshadi. Kvarsning bu yangi allotropik shakl o'zgarishi zichligi 60% ga ortadi. Hozirgi paytda bunday jarayonlar o'ta qattiq materiallar olish maqsadida katta amaliy ahamiyatga ega.

2-bobga tegishli savol va masalalar

1. Metall bog'lanish tabiati orqali metallarning umumiy xossalarini qanday tushuntirish mumkin ?

2. Osh tuzi kristallarida Cl^- anionlari oktaedr bo'shliqlarida kationlarni hajmi markazlashgan kristall panjara hosil qiladi. CsCl da bo'lsa Cs^+ va Cl^- ionlari kub kristall panjara uchlarida joylashgan. NaCl va CsCl koordinatsion sonlari qanday farq qiladi?

3. Ionli kristall panjarali moddalarning metallarga nisbatan mo'rt bo'lish sababi nimada ?

4. Molekular kristall panjara hosil qiladigan moddalarning umumiy xossalarini sanab bering?

5. Osh tuzi, natriy, fosfor (V) xlorid, grafit va muzning kristall panjaralari turini ko'rsating?

6. Korborund (SiC) va bor nitridi (BN) strukturalaridagi farq nimada? Korborundning qattiqligi va bor nitridini grafitga o'xshashligi sababini ko'rsating.

7. NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$ va $SiCl_4$ dagi kimyoviy bog'ning turlariga asoslanib, ularning suyuqlanish haroratidagi farqini tushuntirib berng.

8. Na^+, Ca^{2+}, va Li^+ larning ionlanish potensiali har xilligiga asoslanib, shu ionlarning xloridlari: NaCl, $CaCl_2$, LiCl dan qaysi birining ionlanish darajasi yuqoriligini ko'rsating.

9. Nima uchun qattiq CO_2 va qattiq SiO_2 o'xshash empirik formulaga ega bo'lgan holda fizik xossalari keskin farq qiladi.

3-bob. NOORGANIK MODDALARNING SINFLANISHI

Oddiy moddalar. Noorganik moddalar ikkiga bo'linadi: oddiy moddalar va murakkab moddalar:

Tarkibi faqat bir xil element atomlaridan tashkil topgan moddalar oddiy moddalar deyiladi. Oddiy moddalarga misol sifatida davriy jadvaldagi barcha elementlarni olish mumkin. Masalan: **K, Na, Al, H_2, O_2, O_3, N_2, S_8, P_4, C**(grafit, olmos) va boshqalar. Oddiy moddalar tarkibiga ko'ra bir atomli (**He, Ne, Ar, Xe, Kr**), ko'p atomli (**H_2, N_2, O_2, O_3, P_4, S_8**) bo'lishi mumkin.

Oddiy moddalar ikkita guruhga bo'linadi: metallar va metallmaslar. Odatda, metallar shu jismda harakat qiladigan erkin elektronlarga ega. Metallar uchun alohida xossalardan biri ularning reaksiyalarda qaytaruvchi bo'lishidir. Metall va metallmaslarni ajratish uchun 5-element B dan 85-element At ga qarab chiziq o'tkazish kerak. Chiziqning pastida va uning ustidagi qo'shimcha guruhchalarda metallar joylashgan.

Metallmaslarning davriy jadvalda joylanishi

3.1-jadval

III	IV	V	VI	VII	VIII
				H	He
B	C	N	O	F	Ne
	Si	P	S	Cl	Ar
		As	Se	Br	Kr
			Te	I	Xe
				At	Rn

Chiziqning yuqorisidagi asosiy guruhchalarda metallmaslar keltirilgan (3.1-jadval). Metallmaslar oddiy modda holatida kuchli oksidlovchilar hisoblanadi. Metallmaslar odatdagi holatda gazsimon (**N_2, O_2, H_2, F_2, Cl_2 va inert gazlar**), suyuq (**Br_2**) va qattiq holda (qolgan barcha metallmaslar) uchraydi. Metallmaslar qattiq holda molekular yoki atom kristall panjaralar hosil qiladi.

Metallar odatdagi sharoitda (simobdan tashqari) qattiq moddalardir. Ular metall kristall panjaraga ega.

Bir elementning bir necha oddiy modda hosil qilish xossasi allotropiya deyiladi. Allotropiya hodisasining sababi oddiy modda

molekulasining tarkibidagi atomlar sonining turlicha bo'lishi yoki moddaning kristall tuzilishining turlicha ekanligidir.

Masalan: O_2 va O_3 allotropik shakl o'zgarishlarga kiradi. Ular bir-biridan atomlar soni va molekula tuzilishi bilan farqlanadi. Uglerod bir necha xil allotropik shakl o'zgarishlarga ega. Uglerod olmos holatida (sp^3gibridlangan) fazoviy tuzilishli zanjir (tetraedrik) hosil qilgan. Uglerod grafit holatida qavat-qavat joylashgan. Har bir uglerod atomi qo'shni uchta atom bilan bog'langan. Uglerod karbin holatida oddiy yoki qo'sh bog'lar yordamida bog'langan.

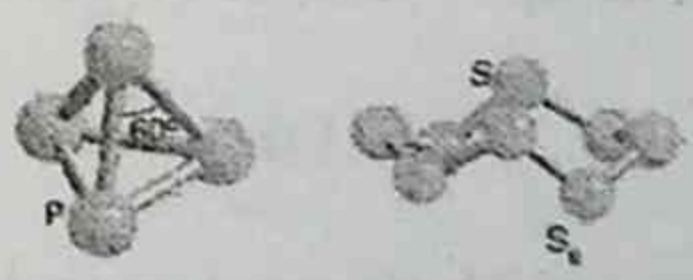
3.1.Oddiy moddalarning uchrash holatlari[1]

Bir xil element atomlarining o'zaro birikishi tufayli xilma-xil oddiy moddalar turlari hosil bo'ladi. Bunda xususiyati turlicha bo'lgan oddiy moddalar (ba'zan allotropik shakl o'zgarishlar) yuzaga keladi. Ularni quyidagilarga bo'lish qulay:

Bir atomli molekulalar. Bunday zarrachalar fazoda birgina shar deb tassavur etiladi. Ularga He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, odatdagi nodir gazlarni olish mumkin. Yuqori haroratda metallarning bug'lari ham bir atomlidir (Hg, Zn).

Ikki atomli molekulalar. Molekullarning hosil bo'lishida atomlarning elektron juftlari umumlashadi va ikki atomdan iborat molekula hosil bo'ladi. Bunday molekulalarga H_2 ,N_2, O_2, Cl_2, Br_2 ,I_2 va yuqori haroratda S_2, P_2 ning hosil bo'lishi misol bo'la oladi. Usbu holatda ikki ip bilan bog'langan sharlar deb hisoblash mumkin.

Ko'p atomli diskret molekulalar. Bunday ko'p atomli molekulalar p-p bog'lanishlar tufayli yuzaga keladi. Moddadagi zarrachalar to'plamida ana shunday molekulalar mavjud. Oq fosforning molekulalari (3.1-rasm) ana shunday tuzilishga ega. Bu holatda fosfor ancha faol. Oltingugurt atomlarining fazoviy shakli tojsimon bo'lib, suyuqlantirilgan oltingugurt birdan sovitilganda hosil bo'ladi (3.2-rasm).



3.1-rasm. P_4 molekulalarining fazoviy tuzilishi.
3.2-rasm. S_8 molekulalarining tojsimon tuzilishi.

[1] N.A.Parpiyev, A.G.Muftaxov, H.R.Rahimov, Anorganik kimyo. "O'zbekiston", 2003, 8-9 b.

Ulkan yoki polimer molekulalar. O'zaro ikkita, uchta yoki ko'p kovalent bog'lanishlar hosil bo'ladigan moddalar kiradi. Bu moddalarda atomlar o'zaro zanjir yoki fazoviy tuzilishli holatga o'tadi. Masalan, B_{12}, C_{60}, grafit, olmos, karbin.

3.2. Murakkab moddalar

Murakkab moddalar molekulasining tarkibi har xil element atomlaridan tuzilgan. Masalan, **KOH, H_2SO_4, H_2O, HCl, Al_2O_3** va boshqalar.

Barcha noorganik murakkab moddalarni sinflarga bo'lish juda xilma-xil. Murakkab moddalarning tarkibi, birikmalarning xossalari, kislota va asoslarga munosabati, ma'lum sinf vakillari, turli reaksiyalarda ishtiroki asos qilib olinishi mumkin.

Noorganik birikmalarni hosil qilishda nechta element atomlari ishtirok etishiga qarab **bir elementli birikmalar** (O_2, N_2, O_3, P_4, S_8, C_{60} va bosh.), **ikki elementli** (binar) **birikmalar** (H_2O, CuO, KI, P_2O_5, SO_3) hamda **ko'p elementli birikmalar** HNO_3, H_3PO_4, $AlPO_4$).

Noorganik moddalarning tarkibi jihatidan ikkiga bo'lib o'rganish ma'qul. Bu sinflashda ular **o'zgarmas va o'zgaruvchan tarkibli** birikmalarga bo'linadi. O'zgarmas tarkibli birikmalar tarkibning doimiylik qonuniga bo'ysunadigan o'zgarmas sondagi atomlarga ega. Odatda, ular molekular tuzilishli kovalent tabiatli bog'lanishga ega bo'lgan birikmalar. Odatda, bu birikmalar qattiq, suyuq va gaz holatida mavjud.

Metall, ion va atom tuzlishga ega bo'lgan moddalarning kristallari tarkibi o'zgaruvchan bo'ladi. Shunday birikmalarga $Cu_{1,8}O$ dan Cu_2O gacha o'zgarishi, temir(II) oksidi $Fe_{0,89}O$ dan $Fe_{0,95}O$ gacha uchrashini olish mumkin. O'zgaruvchan birikmalar qatoriga oksidlar, karbidlar, silisidlar, nitridlar, fosfidlarni kiritsa bo'ladi.

Noorganik moddalarni o'rganishda ularni to'rt sinfga bo'lish ancha qulay: oksidlar, kislotalar, asoslar va tuzlar.

3.3. Oksidlar

Biri kislorod bo'lgan ikki element atomlaridan tashkil topgan murakkab moddalar oksidlar deyiladi.

Oksidlarning umumiy formulasi R_xO_y. Oksidlarni nomlashda kimyoviy element nomi, kichik qavs ichida valentligi va oksidi deb

nomlanadi. **Cu_2O** – mis (I) oksidi, **CuO** mis(II) oksidi, **BaO** bariy oksidi, **Mn_2O_7** marganes (VII) oksidi.

Oksidlar to'rt turga bo'linadi: asosli, kislotali, amfoter va betaraf yoki tuz hosil qilmaydigan oksidlar. Bundan tashqari tarkibida kislorod tutgan boshqa birikmalar ham bor. Ularga peroksidlar va aralash oksidlar kiradi. Masalan, **Na_2O_2, K_2O_2 va Mn_3O_4 , Pb_3O_4.**

Asosli oksidlar. Asoslar mos keladigan oksidlarni asosli oksidlar deyiladi. Faqat metallargina asosli oksidlar hosil qiladi.

$Li_2O \rightarrow LiOH$; $Na_2O \rightarrow NaOH$; $K_2O \rightarrow KOH$;

$Rb_2O \rightarrow RbOH$; $Cs_2O \rightarrow CsOH$; $CaO \rightarrow Ca(OH)_2$;

$BaO \rightarrow Ba(OH)_2$; $FeO \rightarrow Fe(OH)_2$; $MgO \rightarrow Mg(OH)_2$

$CrO \rightarrow Cr(OH)_2$; $MnO \rightarrow Mn(OH)_2$; $Mn_2O_3 \rightarrow Mn(OH)_3$

BeO,CuO, CrO, MnO va boshqa ko'pgina metallarning oksidlari suv bilan ta'sirlashmaydi. Bunday metallarning gidroksidlari bilvosita usullar bilan, ya'ni tuzlarga kuchli asoslar ta'sir ettirib olinadi.

Asosli oksidlar metallarga bevosita kislorod ta'sir ettirib hosil qilinadi:

$2Cu + O_2 = 2CuO$; $2Mg + O_2 = 2MgO$; $Ca + O_2 = 2CaO$

Ba'zi metallarga kislorod ta'sir ettirilganda avval peroksidlar hosil bo'ladi:

$2Na + O_2 = Na_2O_2$; $K + O_2 = KO_2$

So'ngra bu peroksidlarga metall ta'sir etganda oksidlarga aylantiriladi:

$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$; $KO_2 + 3K = 2K_2O$

Tuzlarni yoki gidroksidlarni parchalash jarayonida ham asosli oksid hosil bo'ladi:

$2Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$; $CaCO_3 = 2CaO + CO_2$

$MgCO_3 = MgO + CO_2$; $(CuOH)_2CO_3 = 2CuO + CO_2 + H_2O$;

$2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2 + O_2$

Kimyoviy xossalari. Asosli oksidlar qattiq moddalardir. Ulardan ba'zilari suvda yaxshi eriydi.

I va II guruh asosiy guruh elementlari metallarining oksidlari BeO va MgO dan tashqari suv bilan ta'sirlashganda asoslar hosil bo'ladi:

$K_2O + H_2O = 2KOH$; $Cs_2O + H_2O = 2CsOH$;

$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$; $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$;

Ular kislotali oksidlar bilan ta'sirlashib tuzlar hosil qiladi:

$CaO + CO_2 = CaCO_3$; $CuO + SO_3 = CuSO_4$;

$3MgO + P_2O_5 = Mg_3(PO_4)_2$

Asosli oksidlar kislotalar bilan ta'sirlashadi va tuz hamda suv hosil qiladi:

$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$;

$MgO + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O$

Kiislotali oksidlar. Kislotalar mos keladigan oksidlarni kislotali oksidlar deyiladi. Kislotali oksidlar metallmaslarning oksidlari va ba'zi metallarning yuqori valentli oksidlari misol bo'la oladi: **CrO_3; Mn_2O_7; MnO_3; V_2O_5; MoO_3; WO_3**). Ularni angidridlar (suvsizlantirilgan kislotalar) deb ham yuritiladi.

Har bir kislotali oksidga kislota to'g'ri keladi:

$SO_2 \rightarrow H_2SO_3$; $SO_3 \rightarrow H_2SO_4$; $N_2O_3 \rightarrow HNO_2$;

$N_2O_5 \rightarrow HNO_3$; $P_2O_3 \rightarrow H_3PO_3$; $P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4$;

$Cl_2O_7 \rightarrow HClO_4$; $Mn_2O_7 \rightarrow HMnO_4$; $SiO_2 \rightarrow H_2SiO_3$

Olinishi. Metallmaslarning kislorodda yoki havoda yonishi:

$S + O_2 = SO_2$; $C + O_2 = CO_2$; $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$;

Murakkab moddalarning yondirilishi:

$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$; $4FeS + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$

$2NO + O_2 = 2NO_2$; $2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$.

Kislotalarni qizdirish orqali suvsizlantirish:

$H_2SiO_3 \rightarrow H_2O + SiO_2$; $2H_3PO_4 \rightarrow 3H_2O + P_2O_5$;

Metallarga kislotalar ta'sir ettirish:

$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$;

$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$;

Metallmaslarga kislotalar ta'sir ettirish:

$H_2SO_4 + S = 3SO_2 + H_2O$;

$5HNO_3 + P \rightarrow 5NO_2 + H_3PO_4 + H_2O$.

Xossalari. Kislotali oksidlar odatdagi sharoitda gazsimon (**SO_2, NO_2, CO_2**), qattiq holatda (**P_2O_5, CrO_3, SiO_2, N_2O_5**) uchraydi. Kislotali oksidlarni suv bilan o'zaro ta'siridan kislotalar hosil bo'ladi. Faqat kremniy (IV) oksidgina suv bilan o'zaro ta'sir etmaydi.

$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$; $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$;

$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$; $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$;

$P_2O_3 + H_2O = 2H_3PO_3$; $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$;

$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$; $Mn_2O_7 + H_2O = 2HMnO_4$;

$SiO_2 + H_2O \neq H_2SiO_3$; $CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$

Ishqorlar ta'sir etganda kislotali oksidlarning tuzlari hosil bo'ladi:

$2NaOH + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2O$,

$6KOH + P_2O_5 = 2K_3PO_4 + 3H_2O$,

$Ba(OH)_2 + N_2O_3 = Ba(NO_2)_2 + H_2O$,

$Cl_2O_7 + 2NaOH = 2NaClO_4 + H_2O$,

$Mn_2O_7 + 2KOH = KMnO_4 + H_2O$

$SiO_2 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O$,

$CrO_3 + 2NaOH = Na_2CrO_4 + H_2O$

Ma'lum sharoitda kislotali oksidlar tuzlar bilan ham ta'sirlashadi:

$Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$;

$3CaCO_3 + P_2O_5 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3CO_2\uparrow$

Amfoter oksidlar. Amfoter oksidlar (3.2-jadval) bir paytning o'zida ham kislota ham asos hosil qiladi. Bunday oksidlar ikki yoqlama xossaga ega. Amfoterlik xossalari **ZnO, BeO, SnO, PbO, Al_2O_3, Cr_2O_3, SnO_2, PbO_2, GeO_2** va **MnO_2** da ham kuzatiladi (3.2-jadval).

Xossalari. Amfoter oksidlar suvda erimaydigan qattiq moddalardir.

Amfoter oksidlar ham kislotalar bilan va ham asoslar bilan o'zaro ta'sirlashadi va mos kislotalarining tuzlarini hosil qiladi:

$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$; $Al_2O_3 + 2KOH = 2KAlO_2 + H_2O$

$ZnO + 2KOH = K_2ZnO_2 + H_2O$, $Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$

$Al_2O_3 + K_2O = 2KAlO_2$; $BeO + K_2CO_3 = K_2BeO_2 + CO_2$

Xrom(III) oksidi kislota va ishqor eritmalarida erimaydi. Lekin ishqorlarda yoki karbonatlar ishtirokida suyuqlantirilsa, xromitlar hosil qiladi:

$Cr_2O_3 + Na_2O = 2NaCrO_2 + H_2O$;

$Cr_2O_3 + 2NaOH = 2NaCrO_2 + H_2O$;

$Cr_2O_3 + K_2CO_3 = 2KCrO_2 + CO_2$

Amfoter oksidlarning kislotalari va asoslari

3.2- jadval

Amfoter oksidlar	Asosi	Kislotasi*	Tuzdagi qoldiqning nomi
ZnO	$Zn(OH)_2$	H_2ZnO_2	Zinkat
BeO	$Be(OH)_2$	H_2BeO_2	Berillat
Al_2O_3	$Al(OH)_3$	$HAlO_2$ H_3AlO_3	m-aluminat o-aluminat
Cr_2O_3	$Cr(OH)_3$	$HCrO_2$ H_3CrO_3	m-xromit o-xromit
MnO_2	$Mn(OH)_4$	H_2MnO_3 H_4MnO_4	m-manganit o-manganit

3.2-jadvalning davomi

SnO_2	$Sn(OH)_4$	H_2SnO_3 H_4SnO_4	m-stannat o-stannat
PbO_2	$Pb(OH)_4$	H_2PbO_3 H_4PbO_4	m-plumbat o-plumbat

*bunday kislotalar erkin holda mavjud emas.

Betaraf oksidlar. Bunday oksidlar qatoriga indifferent, ya'ni tuz hosil qilmaydigan oksidlar kiradi. Ushbu oksidlar kislota ham asos ham hosil qilmaydi. Betaraf oksidlarga **CO, NO, N_2O, SiO** kabi oksidlar kiradi.

Peroksidlar. Peroksidlar oq qattiq moddalardir. Bunday birikmalarni vodorod peroksidning **H_2O_2** tuzlari sifatida qaralishi mumkin. Peroksidlarga **Na_2O_2, K_2O_2, BaO_2**, ozonid birikmalar **KO_3** kabi moddalarni olish mumkin.

Peroksidlar faol metallardan bo'lgan ishqoriy metallarning havoda yonishida hosil bo'ladi:

$$2Na + O_2 = Na_2O_2;\quad K + O_2 = KO_2;\quad Rb + O_2 = RbO_2;$$

Aralash oksidlar. Bunday moddalar qatoriga oksidlarning aralashmasi yoki ularni tuzlar deb qarashga to'g'ri keladi. Masalan: **Fe_3O_4, Pb_2O_3, Pb_3O_4, Mn_2O_3, Mn_3O_4, Co_3O_4.** Bu oksidlar biror metallning tuzi ko'rinishida yozilsa **$Fe(FeO_2)_2$, $PbPbO_3$, Pb_2PbO_4, Mn_2MnO_4** ko'rinishida yozilishi mumkin. Aralash oksidlar qatoriga shpinellar, ya'ni II va III valentli oksidlar aralashmasini ham kiritish mumkin. Masalan: **$FeO \cdot Al_2O_3$, $ZnO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Al_2O_3$** va boshqalar.

3.4. Asoslar

Asoslar metallar va gidroksil guruhidan tashkil topgan murakkab moddalardir. Ularning umumiy formulasi **$Me(OH)_n$**. Me – metall atomi, n – metallning valentligi.

Elektrolit sifatida asoslarning dissotsialanishida metall kationi va gidroksil anioni hosil bo'ladi.

Bunday moddalar eritmasida lakmus indikatori ko'k rangga, fenolftalein indikatori qizil - pushti rangga kiradi. Ishqor eritmalari to'qimalarni yemirish xossasiga ega. Agar asos ko'p kislotali bo'lsa, dissotsialanish bosqichli boradi. Asoslarning kislotaliligi ulardagi gidroksid guruhlar soniga teng.

$$KOH \leftrightarrow K^+ + OH^-;\qquad NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$$

$Ca(OH)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$; $Mg(OH)_2 \leftrightarrow MgOH^+ + OH^-$

$Al(OH)_3 \leftrightarrow Al(OH)_2^{2+} + OH^-$; $MgOH^+ \leftrightarrow Mg^{2+} + OH^-$

$Al(OH)_{2+} \leftrightarrow AlOH^{2+} + OH^-$

$AlOH^{2+} \leftrightarrow Al^{3+} + OH^-$

Suvda eriydigan asoslar ishqorlar deyilib, ularga **NH_4OH, LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$** kiradi. Dissotsialanish qobiliyatiga ko'ra asoslar kuchli va kuchsiz asoslarga bo'linadi. Suvdagi suyultirilgan eritmalarda to'la dissotsialanadigan asoslarni kuchli asoslar deyiladi. Kuchli asoslarga barcha ishqorlar kiradi. Ishqor so'zi "o'yuvchi" ma'nosini beradi.

Suvda erimaydigan asoslar oz dissotsialanuvchi moddalar qatoriga kirib, odatda bunday asoslar bosqichli dissotsialanadi. Masalan: **$Cu(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Cr(OH)_3$** va boshqalar .

Nomlanishi. Asoslarni nomlash ularga asos yoki gidroksid so'zini qo'shish orqali amalga oshiriladi. **NaOH** natriy gidroksidi, natriy asosi, o'yuvchi natriy. Agar biror metallning bir necha gidroksidlari bo'lsa, **$Cr(OH)_2$** - xrom (II) gidroksidi, **$Cr(OH)_3$** - xrom (III) gidroksidi va hokazo.

Olinishi. Faol metallardan bo'lgan ishqoriy va ishqoriy-yer metallari suvda eritilsa, ishqorlarga aylanib vodorodni ajratadi:

$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$

$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$

$Ba + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2$

Metall oksidlarini suvda erishidan ham asoslar hosil bo'ladi. Faqat I va II guruh metallarining oksidlarigina suvda oson eriydi (**BeO** va **MgO** dan tashqari).

Gidridlar, nitridlar, fosfidlar va sulfidlarning suv bilan ta'sirlashganida ham asoslar hosil bo'ladi:

$CaH_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$; $AlN + 3H_2O = Al(OH)_3 + NH_3$;

$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$;

$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$;

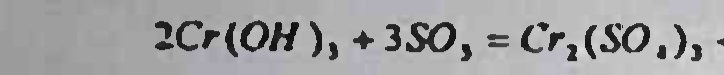
Erimaydigan asoslar olish uchun metallarning tuzlariga ishqorlar ta'sir ettiriladi:

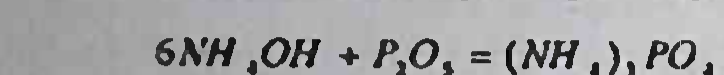
$CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2\downarrow + K_2SO_4$; $FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$;

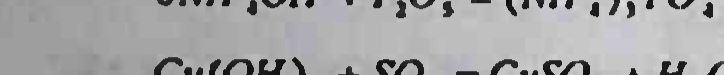
$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl$; $MnSO_4 + 2NaOH = Mn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$;

Xossalari. Asoslar odatda qattiq moddalardir. Ularning rangi turlicha bo'lib, rang o'zgarishi ba'zan asoslarni birini ikkinchisidan ajratish imkoniyatini beradi. Faqat **NH_4OH** ammiakni suvda erishidan hosil bo'lgan birikma eritmada mavjud (suyuqlik).

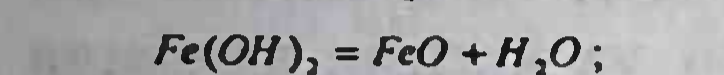
Asoslar kislotali oksidlar bilan ta'sirlashib tuz va suv hosil qiladi. Bunday tuzlar kislotali oksidlarning tuzlariga kiradi:

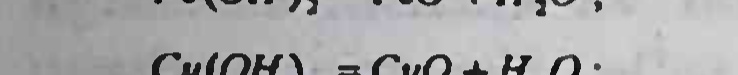

$2Cr(OH)_3 + 3SO_3 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$;

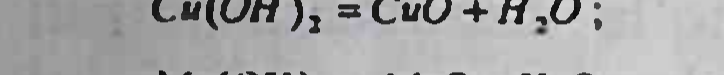

$6NH_4OH + P_2O_5 = (NH_4)_3PO_4 + 3H_2O$;


$Cu(OH)_2 + SO_3 = CuSO_4 + H_2O$;

Asoslar qizdirilsa, suv va asosli oksidlarga parchalanadi:


$Fe(OH)_2 = FeO + H_2O$;

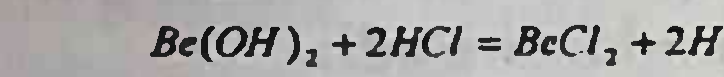

$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$;

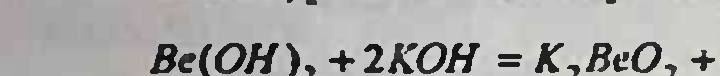

$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$;

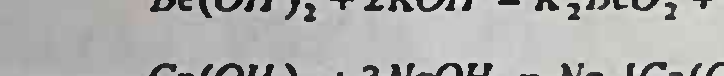
Ishqorlarga tuzlar ta'sir ettirilsa, erimaydigan asoslar hosil bo'lishi yuqorida ko'rib chiqildi.

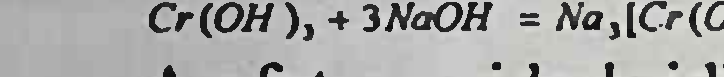
Amfoter gidroksidlar. Asoslarning alohida guruhini amfoter gidroksidlar tashkil etadi. Ham kislota ham asos xossasini namoyon etuvchi asoslar amfoter gidroksidlar deyiladi. Bunday asoslar qatoriga: **$Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Pb(OH)_4$, $Sn(OH)_4$** va boshqalar kiradi.

Amfoter gidroksidlar kislotalar bilan ham, asoslar bilan ham ta'sir etishi mumkin. Ular kislotalar ta'sirida ham asoslar ta'sirida ham oson eritmaga o'tadi:


$Be(OH)_2 + 2HCl = BeCl_2 + 2H_2O$;


$Be(OH)_2 + 2KOH = K_2BeO_2 + 2H_2O$;


$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$;


$2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$;

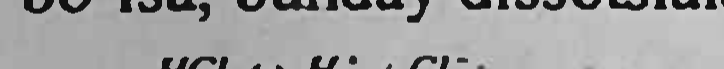
$Cr(OH)_3 + NaOH = NaCrO_2 + 2H_2O$;

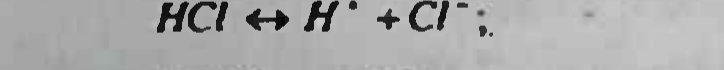
Amfoter gidroksidlar amfoter metallarining suvda eriydigan tuzlariga ishqorlar ta'sir ettirib olinadi.

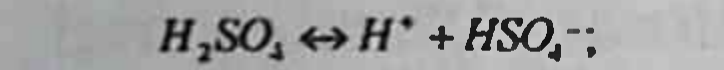
3.5. Kislotalar

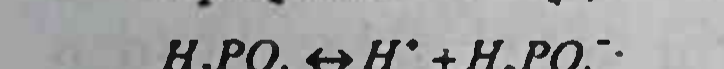
Kislotalar. Tarkibida vodorod atomi va kislota qoldig'i tutgan murakkab moddalar kislotalar deyiladi. Kislotalarning umumiy formulasi **H_nR**. **R** – kislota qoldig'i. **n** – kislota qoldig'i valentligi yoki kislotalarning asosliligi. Ko'p ishlatiladigan kislotalarning ro'yxati 3.3-jadvalda berilgan.

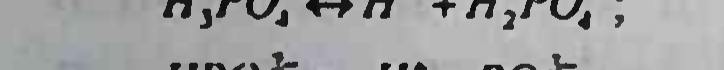
Kislotalar eritmada dissotsialanib vodorod kationlarini va kislota qoldig'i anionlarini hosil qiladi. Agar kislota ko'p asosli bo'lsa, bunday dissotsialanish jarayoni bosqichli boradi:

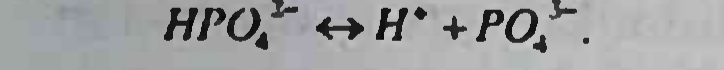

$HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$;


$HClO_4 \leftrightarrow H^+ + ClO_4^-$;


$HNO_3 \leftrightarrow H^+ + NO_3^-$


$H_2SO_4 \leftrightarrow H^+ + HSO_4^-$;


$HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$;


$H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$;

$H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$;

$HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$.

Eng muhim kislotalarning ro'yxati

3.3-jadval

№	Kislotalarning formulasi va angidridlari	Kislota angidridlari	Kislotalarning nomlanishi	Kislota qoldig'i anioni	Tuzlari
1	**HCl**		Xlorid	Cl^-	**NaCl**
2	**HBr**		Bromid	Br^-	**KBr**
3	**HJ**		Iodid	I^-	**NaI**
4	**HF**		Ftorid	F^-	**CaF_2**
5	**HCN**		Sianid	CN^-	**KCN**
6	**HCNS**		Rodanid	CNS^-	**NaCNS**
7	**H_2S**		Sulfid	S^{2-}	**K_2S**
8	**HNO_2**	N_2O_3	Nitrit	NO_2^-	**$NaNO_2$**
9	**HNO_3**	N_2O_5	Nitrat	NO_3^-	**KNO_3**
10	**H_2SO_3**	SO_2	Sulfit	SO_3^{2-}	**Na_2SO_3**
11	**H_2SO_4**	SO_3	Sulfat	SO_4^{2-}	**Na_2SO_4**
12	**H_3PO_3**	P_2O_3	Fosfit	HPO_3^{2-}	**Na_2HPO_3**
13	**H_3PO_4**	P_2O_5	Ortofosfat	PO_4^{3-}	**Na_3PO_4**
14	**HPO_3**	P_2O_5	m- fosfat	PO_3^-	**KPO_3**
15	**$H_4P_2O_7$**	P_2O_5	Difosfat, Pirofosfat	$P_2O_7^{4-}$	**$Na_4P_2O_7$**
16	**H_2CO_3**	CO_2	Karbonat	CO_3^{2-}	**K_2CO_3**
17	**H_2SiO_3**	SiO_2	m-silikat	SiO_3^{2-}	**Na_2SiO_3**
17	**H_4SiO_4**	SiO_2	o-silikat	SiO_4^{4-}	**Na_4SiO_4**
18	**HClO**	Cl_2O	Gipoxlorit	ClO^-	**NaClO**
19	**$HClO_2$**	Cl_2O_3	Xlorit	ClO_2^-	**$KClO_2$**
20	**$HClO_3$**	Cl_2O_5	Xlorat	ClO_3^-	**$KClO_3$**
21	**$HClO_4$**	Cl_2O_7	Perxlorat	ClO_4^-	**$KClO_4$**
22	**H_2CrO_4**	CrO_3	Xromat	CrO_4^{2-}	**K_2CrO_4**
23	**$H_2Cr_2O_7$**	CrO_3	Dixromat	$Cr_2O_7^{2-}$	**$K_2Cr_2O_7$**
24	**$HMnO_4$**	Mn_2O_7	Permanganat	MnO_4^-	**$NaMnO_4$**
25	**H_2MnO_4**	MnO_3	Manganat	MnO_4^{2-}	**K_2MnO_4**
26	**HBO_2**	B_2O_3	Metaborat	BO_2^-	**KBO_2**
27	**$H_2B_4O_7$**	B_2O_3	Tetraborat	$B_4O_7^{2-}$	**$Na_2B_4O_7$**

Kislota eritmalari nordon ta'mli bo'lib, lakmus indikatorini qizil rangga kiritadi. Fenolftalein indikatori kislotalar ishtirokida o'z rangini o'zgartirmaydi.

Nomlanishi. Kislorodsiz kislotalarni nomlashda element nomiga - "id " qo'shimchasi qo'shiladi. **HCl** – xlorid kislota, **HBr** – bromid kislota, **HI** – yodid kislota, **H_2S** – sulfid kislota, **H_2Se** – selenid kislota, **HCN** – sianid kislota, **HCNS** – rodanid kislota va boshqalar.

Kislota hosil qilgan element turli valentliklar namoyon etsa, ulardan eng past valentlikdagilar (yoki oksidlanish darajasi) birikmaning kislotasiga - "gipo" old qo'shimchasi qo'shiladi. **HClO** – gipoxlorit kislota, **HIO** – gipoyodit kislota, **HBrO** – gipobromit kislota.

Kislotadagi elementning valentligi o'rtacha qiymatga ega bo'lsa elementga –"it" qo'shimchasi qo'shiladi. **H_2SO_3** – sulfit kislota, **$HClO_2$** – xlorit kislota, **HNO_2** – nitrit kislota, **H_2SeO_3** – selenit kislota, **$HBrO_2$** – bromit kislota;

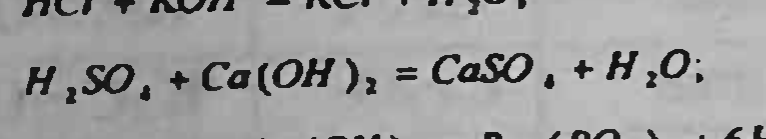
Kislota hosil qilgan elementning valentligi eng yuqori bo'lsa element nomiga – "at" qo'shimchasi qo'shish kerak. **H_2SO_4** – sulfat kislota, **H_2CO_3** – karbonat kislota, **$HClO_3$** – xlorat kislota, **HNO_3** – nitrat kislota, **$HBrO_3$** – bromat kislota va hokazo.

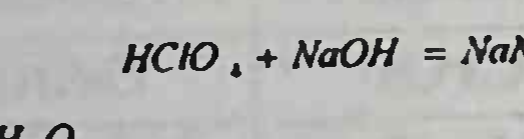
Bir element bir xil valentlikda vodorod atomlari soni bilan farqlanadigan kislotalar hosil qilganida vodorod atomlari soni kamiga - "meta" , vodorod atomlari soni ko'piga – "orto" old qo'shimchasi qo'yiladi. **H_2SiO_3** – meta-silikat kislota, **H_4SiO_4** – orto-silikat kislota, **HBO_2** – meta-borat kislota, **H_3BO_3** – orto-borat kislota, **HPO_3** – meta-fosfat kislota, **H_3PO_4** – orto-fosfat kislota deb nomlanadi.

Kislota hosil qiluvchi element eng yuqori valentlikni namoyon etganida unga "per" old qo'shimchasi qo'shiladi. **$HClO_4$** – perxlorat kislota, **$HMnO_4$** – permanganat kislota, **HIO_4** – peryodat kislota.

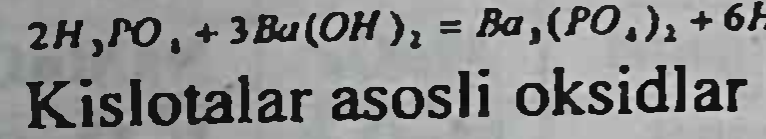
Ba'zan kislotalardan suv chiqib ketishi hisobiga ham ma'lum nomlanishlar beriladi: **$H_4P_2O_7$** – piro- yoki difosfat kislota, **$H_2Cr_2O_7$** – dixromat yoki bixromat kislota.

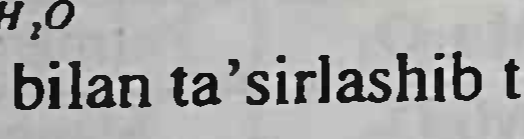
Xossalari. Kislotalar asoslar bilan ta'sirlashib tuz va suv hosil qiladi:





Kislotalar asosli oksidlar bilan ta'sirlashib tuzlar hosil qiladi:





Kislotalar tuzlarga ta'sir etib, kuchsiz kislotalarni siqib chiqaradi:

$H_2SO_4 + Na_2SiO_3 = Na_2SO_4 + H_2SiO_3 \downarrow$; $KCN + HCl = NaCl + HCN$

$2HCl + FeS = FeS \downarrow + H_2S$; $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$

Kislotalardan **HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH** faol metallar **(Mg, Zn, Al, Fe)** bilan ta'sir etganda kislotalarning tuzlari va vodorod ajralib chiqadi:

$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$; $2HCl + Mg = MgCl_2 + H_2 \uparrow$

$2CH_3COOH + 2Na = CH_3COONa + H_2 \uparrow$;

$2H_3PO_4 + Mg = Mg_3(PO_4)_2 + 3H_2 \uparrow$.

Agar kislotalarga passiv metallar **(Cu, Ag, Hg, Au, Pt)** ta'sir ettirilsa, bu metallarning aktivligi kam bo'lgani uchun ular kislotalar bilan ta'sirlashmaydi.

Konsentrlangan sulfat kislota metallar bilan butunlay boshqacha ta'sir etadi. Konsentrlangan sulfat kislotaga Fe, Al, Cr, Au, Pt kabi metallar ta'sir etmaydi. Agar konsentrlangan sulfat kislotaga **Cu, Ag, Hg** kabi metallar ta'sir ettirilsa, jarayon quyidagicha sodir bo'ladi:

$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + H_2O + SO_2 \uparrow$;

$2H_2SO_4 + 2Ag = Ag_2SO_4 + H_2O + SO_2 \uparrow$

Konsentrlangan kislota aktiv metallarga **(Ca, Mg, Zn)** ta'sir ettirilganda:

$2H_2SO_4 + Mg = MgSO_4 + H_2O + SO_2 \uparrow (S; H_2S)$

Nitrat kislota ham metallar bilan butunlay boshqacha ta'sir etadi. Konsentrlangan nitrat kislota **Fe, Cr, Al, Au va Pt** kabi metallar bilan ta'sirlashmaydi. **Cu, Ag, Hg va Pb** kabi faolligi kam metallar bilan ta'sirlashganda quyidagi jarayon sodir bo'ladi:

$4HNO_3(kons) + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + H_2O$

Agar shu metallar suyultirilgan nitrat kislota bilan ta'sirlashsa:

$8HNO_3(kons) + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

Konsentrlangan nitrat kislotani faol metallar bilan ta'siri mahsulotlari qatoriga **NO_2, N_2, N_2O** kirishi mumkin. Bunday faol metallar sifatida **Ca, Mg, Zn** olinsa, ana shu metallar bilan suyultirilgan nitrat kislota **NO yoki NH_4NO_3** hosil qilishi ko'zda tutiladi.

Kislotalarning olinishi. Kremniy (IV) oksiddan boshqa deyarli barcha oksidlar suv ta'sirida mos kislotalarga aylanadi:

$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$; $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$; $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$

$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$; $N_2O_5 + 3H_2O = 2HNO_3$;

$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$; $CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$

Kislorodsiz kislotalar vodorod va metallmaslar ta'siridan hosil bo'lishi mumkin. Hosil bo'ladigan moddalar gazlar, ular suvda eriganda kislotalar hosil bo'ladi:

$H_2 + S = H_2S$; $H_2 + Cl_2 = 2HCl$; $H_2 + Br_2 = 2HBr$;
$H_2 + I_2 = 2HI$; $H_2 + F_2 = 2HF$; $H_2 + Se = H_2Se$

Tuzlarga kislotalar ta'sir ettirilganda ham kuchsiz kislotalar hosil bo'ladi va kuchsiz uchuvchan kislotalarning hosil bo'lishi yoki ularning parchalanishi kuzatiladi:

$H_2SO_4 + CaF_2 = CaSO_4 + 2HF\uparrow$; $H_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$;
$Na_2SiO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SiO_3\downarrow$ $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$

Sanoat miqyosida ishlatiladigan nitrat va sulfat kislotalarning alohida olinish usullari bor.

3.6.Tuzlar

Tuzlar quyidagi turlarga bo'linadi: o'rta tuzlar, nordon tuzlar, asosli, qo'sh va kompleks tuzlar.

O'rta tuzlar tarkibiga ko'ra faqat metall atomi va kislota qoldig'idan tuzilgan. Ular to'la dissotsilanadi. Shuning uchun ular dissotsilanganda faqat metall kationlari va kislota qoldig'i anionlari hosil bo'ladi:

$NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$; $K_3PO_4 \leftrightarrow 3K^+ + PO_4^{3-}$;
$CuSO_4 \leftrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$; $Fe_2(SO_4)_3 \leftrightarrow 2Fe^{2+} + 3SO_4^{2-}$;
$Al(NO_3)_3 \leftrightarrow Al^{3+} + 3NO_3^-$; $FeCl_3 \leftrightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$;
$K_4P_2O_7 \leftrightarrow 4K^+ + P_2O_7^{4-}$; $Na_2CO_3 \leftrightarrow 2Na^{2+} + CO_3^{2-}$.

Nomlanishi. Nomlashda avval metall, keyin kislota qoldig'i aytiladi. **$CuSO_4$** - mis (II) sulfati; **$Al(NO_3)_3$** - aluminiy nitrati; **$Fe_2(SO_4)_3$** - temir(III)sulfati; **$K_4P_2O_7$** -kaliy difosfati yoki kaliy pirofosfati; **$FeSO_4$** - temir (II) sulfati va hokazo. Ba'zan tarixiy nomlashlar ham uchraydi. **$AgNO_3$** - kumush nitrat yoki liyapis; **Na_2CO_3** - natriy karbonat yoki soda;

Nordon tuzlar. Bunday tuzlar tarkibida metall atomi, vodorod atomi va kislota qoldig'i bo'ladi. Nordon tuzlar (3.4-jadval) ko'p asosli kislotalardan hosil qilinadi. Agar tuz hosil qilish uchun olingan kislota tarkibida faqat bitta vodorod atomi bo'lsa, undan nordon tuz hosil bo'lmaydi.

Nordon tuzlarni hosil qiladigan kislotalar va ularning tuzlari

3.4-jadval

Kislotalar	Kislota qoldig'i	Nordon tuzlar	Tuzlarning nomlanishi
H_2CO_3	HCO_3^-	$NaHCO_3$	Natriy gidrokarbonat
H_2S	HS^-	NaHS	Kaliy gidrosulfid

3.4-jadvalning davomi

H_2SO_3	HSO_3^-	$NaHSO_3$	Natriy gidrosulfit
H_2SO_4	HSO_4^-	$KHSO_4$	Kaliy gidrosulfat
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-}	NaH_2PO_4 Na_2HPO_4	Natriy digidrofosfat Natriy gidrofosfat
$H_4P_2O_7$	$H_3P_2O_7^-$ $H_2P_2O_7^{2-}$ $HP_2O_7^{3-}$	$KH_3P_2O_7$ $K_2H_2P_2O_7$ $K_3HP_2O_7$	Kaliy trigidrodifosfat Kaliy digidrodifosfat Kaliy gidrodifosfat

Nordon tuzlarning dissotsialanishi bosqichli boradi. Eritmada metall kationi, kislota qoldig'i anioni va vodorod kationi mavjud bo'ladi:

$KHCO_3 \leftrightarrow K^+ + HCO_3^-$; $NaH_2PO_4 \leftrightarrow Na^+ + H_2PO_4^-$;

$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$; $H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$;

$HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$;

$CaHPO_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$;

$HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$.

Olinishi. Nordon tuzlarni olishda ko'p asosli kislotalarga kuchli asoslar ta'sir ettiriladi. Reaksiyada kislotalar mo'l miqdorda olinadi. Reaksiya bosqichli borib, avval nordon tuzlar keyin esa o'rta tuzlar olinadi.

$KOH + H_2S(mo'l) = KHS + H_2O$; $NaOH + H_2SO_4(mo'l) = NaHSO_4 + H_2O$;

$KHS + KOH = K_2S + H_2O$ $NaHSO_4 + NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$;

$Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4(mo'l) = Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$;

$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaHPO_4 + 2H_2O$;

$2CaHPO_4 + Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2O$

$KOH + H_4P_2O_7(mo'l) = KH_3P_2O_7 + H_2O$;

$KH_3P_2O_7 + KOH = K_2H_2P_2O_7 + H_2O$;

$K_2H_2P_2O_7 + KOH = K_3HP_2O_7 + H_2O$

$K_3HP_2O_7 + KOH = K_4P_2O_7 + H_2O$

Ko'p asosli kislotalarning o'rta tuzlariga shu kislotalarning o'zini qo'shish orqali ham nordon tuzlar olish mumkin. Masalan:

$K_3PO_4 + HCl = K_2HPO_4 + H_2O$; $Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4$;

$K_2HPO_4 + HCl = KH_2PO_4 + H_2O$; $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$;

$KH_2PO_4 + HCl = H_3PO_4 + H_2O$;

$Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 = 3CaHPO_4$;

$CaHPO_4 + H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2$

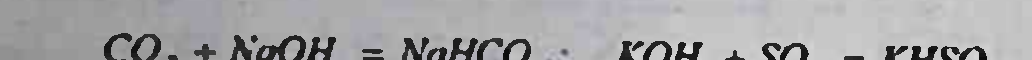
Ko'p asosli kislotalarning o'rta tuzlariga kuchli kislota (H_2SO_4) ta'sir etishda ham nordon tuz hosil bo'ladi:

$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 = 2CaHPO_4 + CaSO_4$;

$2CaHPO_4 + H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$;

$Ca(H_2PO_4)_2 + H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + CaSO_4$

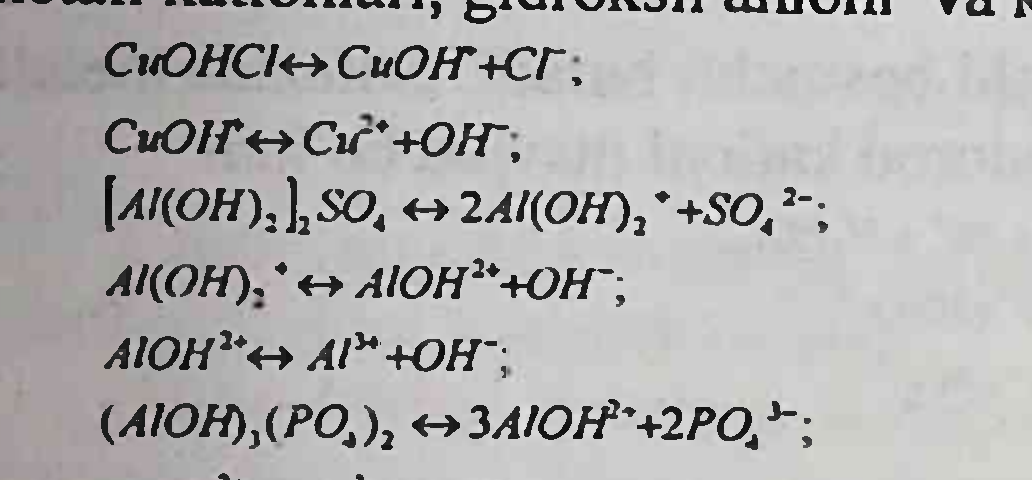
Nordon tuzlar asoslarga kislotali oksidlarning ta'siridan ham hosil bo'ladi:



$CO_2 + NaOH = NaHCO_3$; $KOH + SO_2 = KHSO_3$

Asosli tuzlar. Bunday tuzlar tarkibida metall atomi, gidroksil guruhi va kislota qoldig'i bo'ladi. Asosli tuzlar bir kislotali asoslardan hosil bo'lmaydi. Bunday tuzlar quyidagi asoslardan olinishi mumkin (3.5-jadval).

Dissotsialanishi. Bunday tuzlarning dissotsilanishi bosqichli bo'lib, metall kationlari, gidroksil anioni va kislota qoldig'i anioni hosil bo'ladi:



$CuOHCl \leftrightarrow CuOH^+ + Cl^-$;

$CuOH^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + OH^-$;

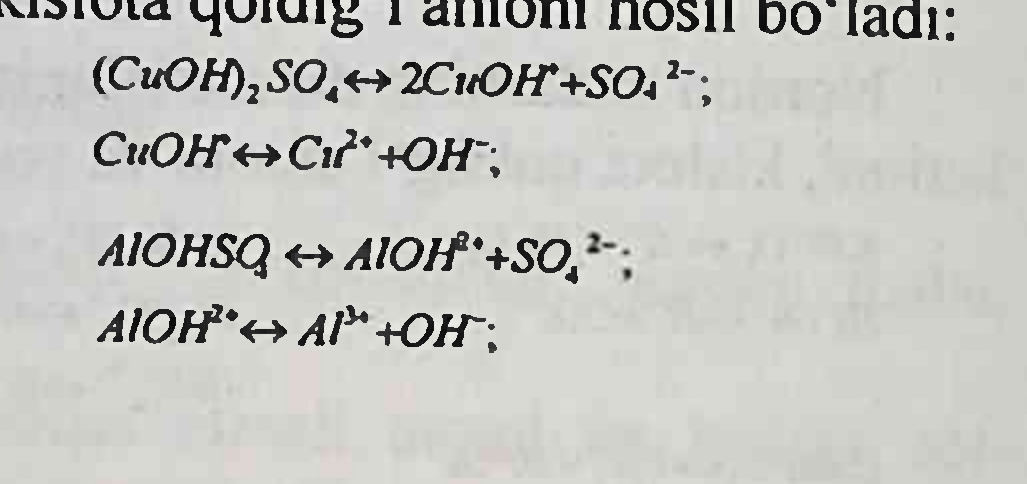
$[Al(OH)_2]_2SO_4 \leftrightarrow 2Al(OH)_2^+ + SO_4^{2-}$;

$Al(OH)_2^+ \leftrightarrow AlOH^{2+} + OH^-$;

$AlOH^{2+} \leftrightarrow Al^{3+} + OH^-$;

$(AlOH)_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3AlOH^{2+} + 2PO_4^{3-}$;

$AlOH^{2+} \leftrightarrow Al^{3+} + OH^-$.



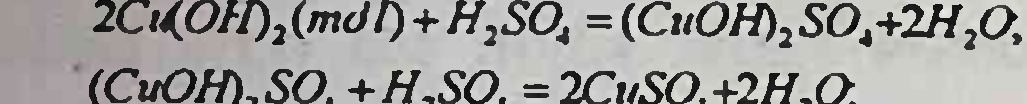
$(CuOH)_2SO_4 \leftrightarrow 2CuOH^+ + SO_4^{2-}$;

$CuOH^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + OH^-$;

$AlOHSO_4 \leftrightarrow AlOH^{2+} + SO_4^{2-}$;

$AlOH^{2+} \leftrightarrow Al^{3+} + OH^-$;

Olinishi. Kuchsiz va ko'p negizli asoslarga kuchli kislotalar ta'sir ettiriladi va bu reaksiyalarda asoslar mo'l miqdorda olinadi:



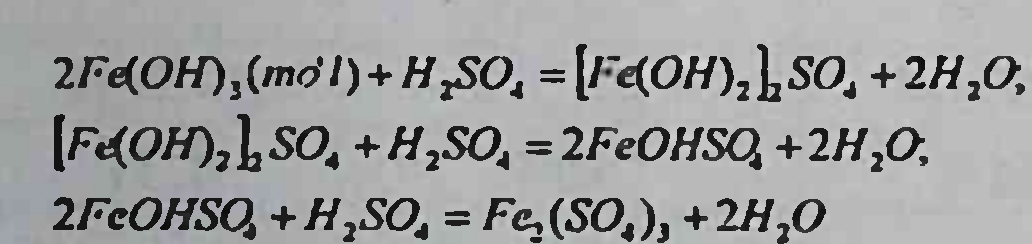
$2Cu(OH)_2(mol) + H_2SO_4 = (CuOH)_2SO_4 + 2H_2O$;

$(CuOH)_2SO_4 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2H_2O$;

Asosli tuzlar hosil qiladigan asoslar va ularning tuzlari

3.5-jadval

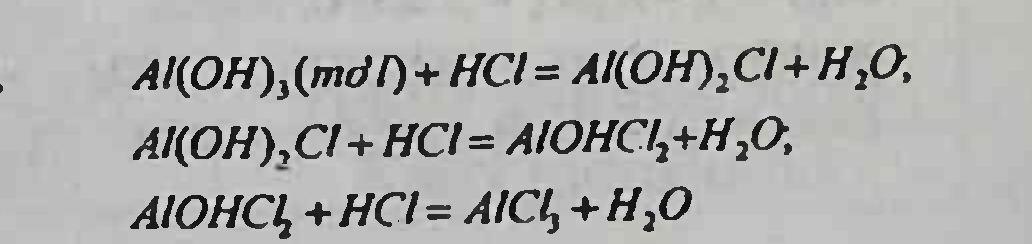
Asoslar	Qoldig'i	Asosli tuz	Asosli tuzning nomlanishi
$Mg(OH)_2$	$MgOH^+$	$MgOHCl$	magniygidrokso xlorid
$Cu(OH)_2$	$CuOH^+$	$CuOHNO_3$	misgidrokso(II) nitrat
$Al(OH)_3$	$Al(OH)_2^+$ $AlOH^{2+}$	$Al(OH)_2NO_3$ $AlOH(NO_3)_2$	aluminiydigidrokso nitrat aluminiygidrokso nitrat
$Cr(OH)_3$	$Cr(OH)_2^+$ $CrOH^{2+}$	$Cr(OH)_2NO_3$ $CrOH(NO_3)_2$	xromdigidrokso(III) nitrat xromgidrokso(III) nitrat
$Al(OH)_3$	$Al(OH)_2^+$ $AlOH^{2+}$	$[Al(OH)_2]_2SO_4$ $AlOHSO_4$	aluminiydigidrokso sulfat aluminiygidrokso sulfat
$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2^+$ $FeOH^{2+}$	$[Fe(OH)_2]SO_4$ $FeOHSO_4$	temirdigidrokso(III) sulfat temirgidrokso(III) sulfat
$Mg(OH)_2$	$MgOH^+$	$(MgOH)_3PO_4$	magniygidrokso fosfat



$2Fe(OH)_3(mol) + H_2SO_4 = [Fe(OH)_2]_2SO_4 + 2H_2O$;

$[Fe(OH)_2]_2SO_4 + H_2SO_4 = 2FeOHSO_4 + 2H_2O$;

$2FeOHSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$



$Al(OH)_3(mol) + HCl = Al(OH)_2Cl + H_2O$;

$Al(OH)_2Cl + HCl = AlOHCl_2 + H_2O$;

$AlOHCl_2 + HCl = AlCl_3 + H_2O$

$Mg(OH)_2(mo'l) + HCl = MgOHCl + H_2O$,

$MgOHCl + HCl = MgCl_2 + H_2O$,

Ko'p kislotali asoslarning o'rta tuzlariga ishqor eritmalari ta'sir ettirib asosli tuzlar olinishi mumkin:

$AlCl_3 + NaOH = AlOHCl_2 + NaCl$,

$AlOHCl_2 + NaOH = Al(OH)_2Cl + NaCl$,

$Al(OH)_2Cl + NaOH = Al(OH)_3 + NaCl$,

Qo'sh tuzlar. Qo'sh tuzlar o'z tarkibida bir paytni o'zida ikkita har xil metall kationi ushlab turadi. Qo'shaloq tuzlar ko'p asosli kislotalardagi vodorod atomlarini har xil metallarga almashinishi tufayli hosil bo'ladi:

$H_2SO_4 \rightarrow NaKSO_4$; $H_3PO_4 \rightarrow NaKLiPO_4$; $H_2SO_4 \rightarrow KCr(SO_4)_2$

Qo'sh tuzlar dissotsialanishida turli metall kationlari va kislota qoldig'i anioni hosil bo'ladi:

$NaKSO_4 \leftrightarrow Na^+ + K^+ + SO_4^{2-}$; $NaKLiPO_4 \leftrightarrow Na^+ + K^+ + Li^+ + PO_4^{3-}$; $KCr(SO_4)_2 \leftrightarrow K^+ + Cr^{3+} + 2SO_4^{2-}$.

Olinishi. Ko'p asosli kislotalarga turli asoslarni bosqichli ta'sir etish kerak:

$NaOH + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O$;

$NaHSO_4 + KOH = NaKSO_4 + H_2O$;

$NaOH + H_3PO_4 = NaH_2PO_4 + H_2O$;

$NaH_2PO_4 + KOH = NaKHPO_4 + H_2O$;

$NaKHPO_4 + LiOH = NaKLiPO_4 + H_2O$;

Kompleks birikmalar. Tarkibida kompleks hosil qiluvchi va ligandlar tutgan moddalar kompleks birikmalar deyiladi.

Eritmada eriganda kompleks kation, anion yoki neytral zarrachalar hosil qiladigan murakkab moddalar kompleks birikmalarga kiradi.

Kompleks birikmalar tuzilishining o'ziga xos tomonlari mavjud:

1. Kompleks birikmalar molekulasining markazida metall kationi yoki atomi joylashgan bo'lib (3.6-jadval) u kompleks hosil qiluvchi ion deyiladi.

Ba'zi kompeks birikmalarning tarkibi

3.6-jadval

Kompleks birikma	Me^{n+}	Ligand	K.S.	Ichki sfera	Tashqi sfera
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	Cu^{2+}	NH_3	4	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	SO_4^{2-}
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	Cr^{3+}	H_2O	6	$[Cr(H_2O)_6^{3+}$	Cl^-
$K_4[Fe(CN)_6]$	Fe^{2+}	CN^-	6	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	K^+
$Na_3[Al(OH)_6]$	Al^{3+}	OH^-	6	$[Al(OH)_6]^{3-}$	Na^+
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	Pt^{2+}	NH_3, Cl^-	4	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	-
$[Fe(CO)_5]$	Fe^o	CO	5	$[Fe(CO)_5]$	-

Me^{n+} - kompleks hosil qiluvchi element; K.S – koordinatsion son.

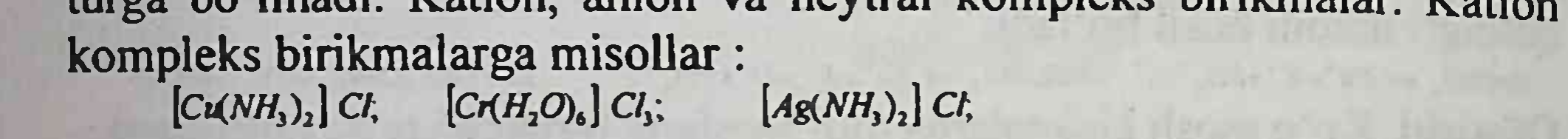
2. Kompleks hosil qiluvchi bilan bevosita bog'langan qutbli neytral molekulalar (**NH_3, H_2O, CO, NO**) yoki anionlar (**SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, CN^-, Cl^-, OH^-**) ligandlar deb ataladi.

3. Kompleks hosil qiluvchi ionlar ushlab turgan neytral molekulalar va ionlar soni koordinatsion son deyiladi.

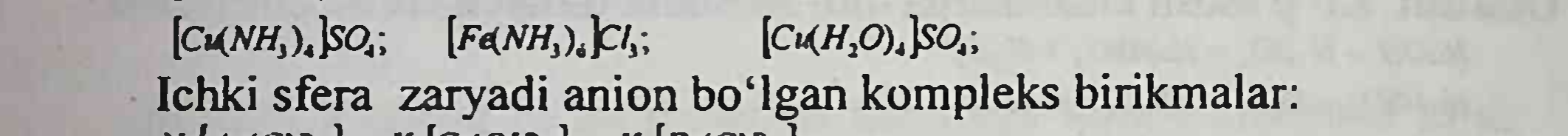
4. Kompleks hosil qiluvchi ion va ligandlar ichki sferani hosil qiladi va o'rta qavsga olib yoziladi.

5. Ichki sferaga kirmagan ionlar tashqi sferani hosil qiladi. Ichki sferani zaryadi ligandni turiga qarab musbat, manfiy va hatto neytral bo'lishi mumkin.

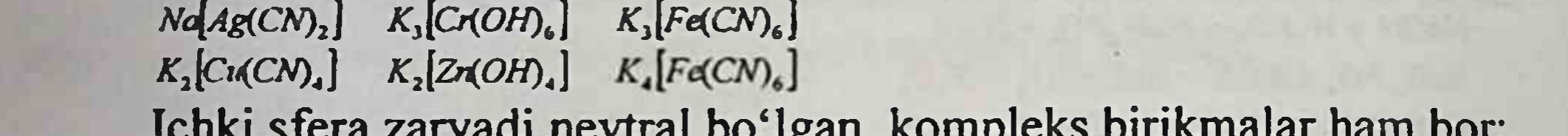
Kompleks birikmalarda ichki sfera zaryadiga ko'ra ular uch xil turga bo'linadi. Kation, anion va neytral kompleks birikmalar. Kation kompleks birikmalarga misollar :


$[Cu(NH_3)_2]Cl$; $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $[Ag(NH_3)_2]Cl$;
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $[Fe(NH_3)_6]Cl_3$; $[Cu(H_2O)_4]SO_4$;

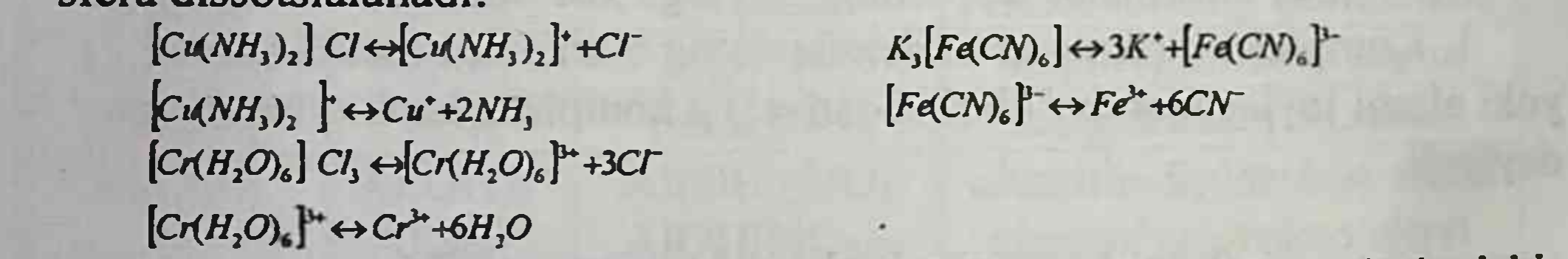
Ichki sfera zaryadi anion bo'lgan kompleks birikmalar:


$Na[Ag(CN)_2]$ $K_3[Cr(OH)_6]$ $K_3[Fe(CN)_6]$
$K_2[Cu(CN)_4]$ $K_2[Zn(OH)_4]$ $K_4[Fe(CN)_6]$

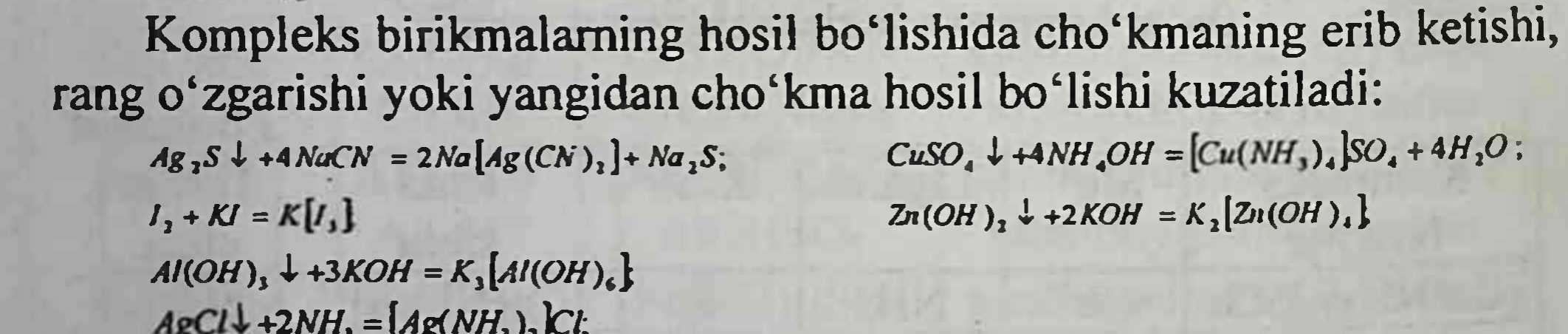
Ichki sfera zaryadi neytral bo'lgan kompleks birikmalar ham bor:


$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ $[Fe(NH_3)_3Cl_3]$
$[Cr(H_2O)_3Cl_3]$ $[Fe(CO)_5]$

Kompleks birikmalar bosqichli dissotsialanadi. Birinchi galda ionlanish ichki va tashqi sferaga ajralish bilan boradi. Keyin esa ichki sfera dissotsialanadi:


$[Cu(NH_3)_2]Cl \leftrightarrow [Cu(NH_3)_2]^+ + Cl^-$
$[Cu(NH_3)_2]^+ \leftrightarrow Cu^+ + 2NH_3$
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \leftrightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \leftrightarrow Cr^{3+} + 6H_2O$
$K_3[Fe(CN)_6] \leftrightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$
$[Fe(CN)_6]^{3-} \leftrightarrow Fe^{3+} + 6CN^-$

Kompleks birikmalarning hosil bo'lishida cho'kmaning erib ketishi, rang o'zgarishi yoki yangidan cho'kma hosil bo'lishi kuzatiladi:


$Ag_2S\downarrow + 4NaCN = 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$;
$I_2 + KI = K[I_3]$
$Al(OH)_3\downarrow + 3KOH = K_3[Al(OH)_6]$
$AgCl\downarrow + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$;
$Cu(CN)_2 + 2KCN = K_2[Cu(CN)_4]$
$CuSO_4\downarrow + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$;
$Zn(OH)_2\downarrow + 2KOH = K_2[Zn(OH)_4]$

Kompleks birikmalarning nomlanishi va geometrik tuzilishiga keyinchalik 14-bobda keltirilgan.

3-bobga tegishli savol va masalalar

1. Quyidagi kislotalarga mos keladigan oksidlarning formulasini yozing.

H_2SO_3; H_2SO_4; HNO_3; $H_4P_2O_7$; $HClO_4$; H_2MnO_4; H_3AsO_4; $H_4Sb_2O_7$.

2. Quyidagi gidroksidlarga mos keladigan oksidlarning formulasini yozing.

$Cr(OH)_3$; $Cu(OH)_2$; $Co(OH)_2$; $Mn(OH)_4$; $Fe(OH)_3$.

3. Quyidagi o'tish reaksiya tenglamalarini yozing.

$Ba \rightarrow BaO \rightarrow BaCl_2 \rightarrow Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaSO_4$

$Mg \rightarrow MgSO_4 \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow MgO \rightarrow MgCl_2$

$S \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow CaSO_3$

$C \rightarrow CO_2 \rightarrow H_2CO_3$

$CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CO_2$

4. Quyidagi o'tish uchun zarur bo'lgan reaksiya tenglamalarini yozing.

$Zn \rightarrow K_2ZnO_2$ $\qquad$ $S \rightarrow H_2SO_3$

$NH_3 \rightarrow HNO_3$ $\qquad$ $Cu \rightarrow CuS$

5. Quyidagi gazlarning qaysi biri ishqor eritmalari bilan reaksiyaga kirishadi? Reaksiya tenglamalarini yozing.

HCl, H_2S, NO_2, N_2, Cl_2, SO_2, NH_3

6. Quyidagi kislotalarning qaysi birlari nordon tuz hosil qila oladi? Reaksiya tenglamalarini yozing.

HJ, H_2Se, H_2SeO_3, H_2CrO_4, CH_3COOH

7. Quyidagi moddalarning qaysi birlari natriy gidroksidi bilan reaksiyaga kirishadi?

HNO_3, CaO, CO_2, $CuSO_4$, $Cd(OH)_2$, P_2O_5

8. Kislota va asosning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida $NaNO_3$, K_2S, $NaHSO_4$, Na_2HPO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ larning hosil bo'lish reaksiya tenglamalarini yozing.

9. Karbonat va arsenit kislotalarning kaliyli va kalsiyli o'rta va nordon tuzlari formulalarini tuzing.

10. Quyidagi birikmalarning grafikaviy tasvirlanish formulalarini yozing.

a) H_2SO_4, HNO_3, H_2SiO_3, H_2S, H_3PO_4, HPO_3, $H_4P_2O_7$, H_2SO_3, HNO_2, $HMnO_4$;

b) $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Mn(OH)_4$, $Cu(OH)_2$, KOH, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Bi(OH)_3$;

d) $NaHCO_3$, $Ca(HSO_3)_2$, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$, $NaHSO_4$, $Ba(H_3P_2O_7)_2$, $Ba_2P_2O_7$, $BaH_2P_2O_7$, $Ba_3(HP_2O_7)_2$;

e) $Fe(OH)_2Cl$, $FeOHSO_4$, $CuOHCl$, $(ZnOH)_2SO_4$, $[Al(OH)_2]_2SO_4$, $CrOH(NO_3)_2$, $NiOHNO_3$, $(CuOH)_2SO_4$, $MgOHCl$;

f) $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Ca_2P_2O_7$, $KMnO_4$, K_2MnO_4, $K_2Cr_2O_7$.

11. Quyidagi reaksiyalarda hosil bo'lishi mumkin bo'lgan tuzlarning barchasini yozing.

$OH + H_3AsO_4 =$

$NaOH + H_3PO_4 =$

$Ba(OH)_2 + H_4P_2O_7 =$

$Fe(OH)_3 + H_2SO_4 =$

4-bob. KIMYOVIY REAKSIYALARNING ENERGETIKASI VA YO'NALISHI

4.1.Kimyoviy reaksiyalarning energetikasi

Barcha kimyoviy jarayonlar issiqlik chiqishi yoki yutilishi bilan ro'y beradi. Kimyoviy reaksiyalarda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi. Issiqlik chiqishi bilan boradigan reaksiyalar ekzotermik (**Q>O, ΔH<O**), issiqlik yutilishi **Q<O, ΔH>O**) bilan boradigan reaksiyalar endotermik reaksiyalar deyiladi.

Reaksiyalarning issiqlik effektlarini o'rganadigan bo'lim termokimyo deyiladi.

Issiqlik effekti ko'rsatilgan reaksiya tenglamalari termokimyoviy tenglamalar deb ataladi. Reaksiyaning issiqlik effekti moddalarning tabiatiga, agregat holatiga va sharoitga bog'liq. Reaksiyalarning issiqlik effektlari bir xil standart sharoitda o'rganiladi.

Standart sharoit deganda 298 K (25°C) harorat va 101,325 kPa bosim tushuniladi. Termokimyoviy tenglamalarda moddalarning agregat holatlari ko'rsatilib, bunda kasrli koeffitsiyentlar ham ishlatish mumkin:

$$2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(s)+571{,}6kJ$$

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(s)+285{,}8kJ$$

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(g)+241{,}0kJ$$

$$N_2(g)+O_2(g)=2NO(g)-180{,}5kJ$$

$$\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=NO(g)-90{,}25kJ$$

Termokimyoning asosi **G.I.Gess (1841 y.) qonunidan** iborat bo'lib, u quyidagicha ta'riflanadi:

Reaksiyaning issiqlik effekti reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlarigagina bog'liq bo'lib, jarayonni qaysi usulda olib borishga bog'liq emas.

Masalan: $C(grafit)+O_2(g)=CO_2(g);\ \Delta H_1=-396{,}1kJ$

Bu jarayon ikki bosqichda amalga oshirilishi mumkin. Uglerod grafit holatidan **CO** gacha oksidlanishi va ikkinchi bosqichda **CO** ning **CO_2** gacha oksidlanishi:

$$C(grafit)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO(g);\ \Delta H_2=-110{,}5kJ$$

$$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO(g);\ \Delta H_3=-285{,}5kJ$$

Bu yerda dastlabki va oxirgi moddalarning holatlari bir xil bo'lgani uchun:

$$\Delta H_1=\Delta H_2+\Delta H_3$$

Tajribalar jarayonida ΔH_1 va ΔH_2 juda oson aniqlanishi mumkin. ΔH_3 esa Gess qonuni asosida hisoblab topiladi:

$$\Delta H_3=\Delta H_1-\Delta H_2=-396{,}0-(110{,}5)=-285{,}5$$

Reaksiyaning issiqlik effekti sistema ichki energiyasi va entalpiyasi o'zgarishi natijasidir. Sistemaning ichki energiyasi uning barcha energiyalari yig'ndisi bo'lib, unga moddani tashkil etgan atom va molekulalarning ilgarilanma, aylanma harakatlari hamda yadro va elektronlarning energiyalari va hokazo barcha energiyalar kiradi. Ichki energiyaning mutlaq qiymatini o'lchab bo'lmaydi, faqat uning o'zgarishi (ΔU) ni o'lchash mumkin.

Termodinamikaning I qonuniga muvofiq sistemaning ichki energiyasi atrof-muhit bilan issiqlik almashinuvi bo'lguniga qadar o'zgarmas bo'ladi. Agar sistemaga tashqaridan qo'shimcha issiqlik energiyasi (Q) berilsa, sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tadi. Yutilgan issiqlik miqdori sistema ichki energiyasining o'zgarishiga va tashqi kuchlarga qarshi bajarilgan ishning yig'indisiga teng bo'ladi:

$$\Delta Q=(Q_2-Q_1)=\Delta U+A;\quad \Delta U=U_2-U_1$$

Bajarilgan ish esa, sistema bosimi doimiyligida :

$$p=const\ ;A=p\Delta V=p(V_2-V_1);$$

$$Q_p=\Delta U+p(V_2-V_1)=U_2-U_1+p(V_2-V_1)=(U_2+pV_2)-(U_1+pV_1);$$

$$U_1+pV_1=H_1;$$

$$U_2+pV_2=H_2;$$

$$Q_p=H_2-H_1=\Delta H;$$

$$H=U+pV;\Delta H=\Delta U+p\Delta V.$$

ΔH – kattalik entalpiya deb ataladi. Entalpiyani kengaygan sistemaning energiyasi deyish mumkin.

O'zgarmas bosimda boradigan kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti sistema entalpiyasining o'zgarishiga teng.

O'zgarmas hajmda boradigan jarayonlar uchun jismga beriladigan issiqlik miqdori uning ichki energiyasini o'zgarishiga (ΔU) sarf bo'ladi:

$$V=const;\quad Q_V=U_2-U_1=\Delta U;\quad Q_V=\Delta U.$$

Yuqoridagilar asosida quyidagi xulosaga kelish mumkin:

$$Q_p-Q_V=p\Delta V.$$

Doimiy bosim va hajmdagi issiqlik effektlari ayirmasi shu gazning kengayish ishiga teng. Agar bu kattalikni Mendeleyev-Klayperon tenglamasiga qo'yilsa:

$$p\Delta V = \Delta nRT.$$

hosil bo'ladi. Bu yerda **Δn** –reaksiyada ishtirok etayotgan gazsimon moddalarning mol miqdorlarining o'zgarishi. Agar shu tenglamani izobar va izoxor issiqlik effektlari farqiga bog'lansa:

$$Q_p - Q_v = \Delta nRT; \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Agar **Δn=0**, bo'lsa **ΔH=Δ U**. Agar kimyoviy jarayonda qattiq va suyuq moddalar ishtirok etsa **Δn** ni hisoblashda ular e'tiborga olinmaydi. Kimyoviy jarayonlarda modda miqdorining o'zgarish soni **(Δn)** stexeometrik koeffitsiyentlar o'zgarishiga tengligini hisobga olish kerak.

Masalan: suyuq suvning hosil bo'lish issiqlik effektini hisoblang?

298 K da jarayonning o'zgarmas hajmdagi issiqlik effekti -284,2 kJ/mol ga teng.

$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(s) + 571,6kJ$$

$$\Delta n = \sum n_{mahsulotlar} - \sum n_{dastlabki\ moddalar} = 0 - 3 = -3$$

Bu qiymatni quyidagi tenglamaga qo'yamiz:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT = -284,2 - 3 \cdot 8,31 \cdot 298 = -284,2 - 7,4 = -291,6 \frac{kJ}{mol}$$

Ekzotermik jarayonlarda sistemaning ichki energiyasi va entalpiyasi kamayadi, shu sababli: $\Delta U \langle 0$; $\Delta H \langle 0$ *bo'ladi.*

Endotermik jarayonlarda esa sistemaning ichki energiyasi ortadi, shu sababli: $\Delta U \rangle 0$; $\Delta H \rangle 0$ *bo'ladi.*

Doimiy bosimli kalorimetr[2]. Tashqi muhitdan himoyalovchi qatlam (4), aralashtirgich (1), qopqoq (3) suv (5) va tekshiriluvchi moddadan iborat kalorimetrga (4.1-rasm) suvda erimaydigan qattiq namuna solinadi. 100 °C qizdirilgan 22,05 g biror modda olinib, tarkibida 50 g suv bo'lgan kalorimetrga solindi. Kalorimetrdagi suvning harorati 25,10°C dan 28,49°C ga ko'tarildi.

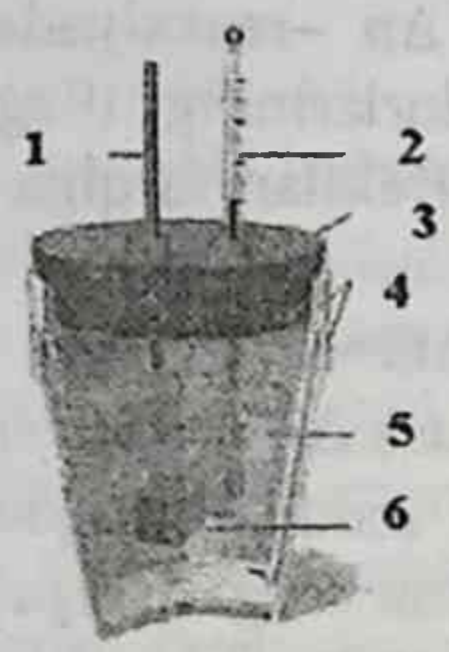
$$\Delta T_{suv} = T_{oxirgi} - T_{dastlabki} = 28,49 - 25,10 = 3,39°S$$

$$C_{qattiq} = \frac{C_{H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot \Delta T_{H_2O}}{m_{qattiq} \cdot \Delta T_{qattiq}} = \frac{4,184 \cdot 50 \cdot 3,39}{22,05 \cdot (-71,51)} = 0,45 \frac{J}{g \cdot K}$$

---

[2] Silberberg Martin S., Prinsciples of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed.Piblished McGraw Hill, New York, 2013. P.199.

Kalorimetrda neytrallanish issiqligi, tuzlarninig erish issiqligi va kristallogidratlarning hosil bo'lish issiqligini tajribada aniqlash mumkin. Bundan tashqari, maxsus asboblar – kalorimetrik bombalar yordamida yoqilg'ilarni yonish issiqligi ham o'lchanadi.



4.1-rasm. Kalorimetrning tuzlishi: 1-aralashtirgich; 2-termometr; 3-qopqoq; 4-tashqi muhitdan himoyalovchi qatlam; 5-suv; 6-tekshiriluvchi modda solinadigan idish.

4.2.Termokimyoviy hisoblashlar

Termokimyoviy hisoblashlarda moddalarning standart hosil bo'lish issiqligi (entalpiyasi) tushunchasi ishlatiladi. Standart sharoitda 1 mol murakkab moddaning oddiy moddalardan hosil bo'lishidagi reaksiyasining issiqlik effekti shu moddaning standart hosil bo'lish issiqligi ($\Delta H^o f_{298}$) deyiladi. Bu yerda f- ingliz tilidagi "**formation**" – hosil bo'lish (образование) ma'nosini beradi. Bunda moddaning agregat holatini ko'rsatish zarur. Oddiy moddalarning standart hosil bo'lish entalpiyalari (gazsimon kislorod, suyuq brom, yod kristallari, rombik oltingugurt, grafit va boshqa oddiy moddalarning) nolga teng. Ba'zi moddalarning hosil bo'lish issiqliklari 4.1-jadvalda keltirilgan.

Masalan:

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(s)+285{,}8kJ$$

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(g)+241{,}0kJ$$

Yuqorida ta'rifi keltirilgan Gess qonunidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

1) Reaksiyaning issiqlik effekti reaksiya mahsulotlari hosil bo'lish issiqliklari yig'indisidan dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisining ayirmasiga teng.

Ba'zi moddalarning standart hosil bo'lish entalpiyalari ($\Delta H^o_{f,298}$) qiymati

4.1- jadval

Modda	$\Delta H^o_{f,298}$, kJ/mol	Modda	$\Delta H^o_{f,298}$,kJ/mol
Al(g)	326,3	$H_2O(s)$	-285,8
$Al^{3+}(s)$	-530,0	$H_2SO_4(s)$	-814,2
$Al_2O_3(q)$	-1676,0	$K^+(s)$	-251,2
$Al_2(SO_4)_3$	-3442,2	KCl(q)	-435,9
C(olmos)	1,828	$KClO_3(q)$	-391,2
$CH_4(g)$	-74,86	$KNO_3(q)$	-493,2
CO(g)	-110,5	KOH(q)	-425,8
$CO_2(g)$	-393,5	$MgSO_4(q)$	-1301,4
$CaCO_3(q)$	-1206,9	$MgSO_4 \cdot 7H_2O(q)$	-3384
$CaCl_2(q)$	-796,3	N(g)	472,7
$CaF_2(q)$	-1220,5	NO(g)	90,25
CaO(q)	-635,5	$NO_2(g)$	33
$Ca(OH)_2$	-986,8	$NO_3^-(s)$	-207,5
Cl(g)	121,3	Na(g)	108,3
$Cl^-(g)$	-233,6	$Na^+(g)$	606,1
$Cl^-(s)$	-167,2	NaCl(q)	-411,1
H(g)	217,98	NaOH(q)	-425,6
$H^+(g)$	1536,2	$Na_2SO_4(q)$	-1384,6
$H^+(s)$	0	O(g)	246,8
HBr(g)	-35,98	$O_3(g)$	142,3
HCl(g)	-92,3	$OH^-(s)$	230,2
HF(g)	-288,6	S(monoklinik)	0,30
HI(g)	25,9	$SO_2(g)$	-296,9
$NH_3(g)$	-46,19	$SO_3(g)$	-396,1
$HNO_3(s)$	-174,1	$SO_3(s)$	-439,0
$H_2O(g)$	-241,0	ZnO(q)	-350,8

$$aA + bB = cC + dD$$

$$\Delta H^{\circ}_{reaksiya} = \sum \Delta H^{\circ}_{f,298\ mahsulotlar} - \sum \Delta H^{\circ}_{f,298\ dast.mod\ dalar}$$

$\Sigma\Delta H^{\circ}_{f,\ 298\ mahsulotlar}$ – standart sharoitda mahsulotlar hosil bo'lish issiqliklari yig'ndisi; $\Sigma\Delta H^{\circ}_{f,\ 298\ dast.moddalar}$ – standart sharoitda dastlabki moddalarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisi; $\Delta H^{\circ}_{reaksya}$ – standart sharoitda kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti; n – modda miqdori, mol.

2) Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti reaksiyaga kirishuvchi moddalar yonish issiqlik effektlari yig'indisidan reaksiya mahsulotlari yonish issiqlik effektlari yig'indisining ayirmasiga teng.

Yonish issiqligi deb ($\Delta H^{0}_{c,\ 298}$) 1 mol moddani mo'l kislorod ishtirokida oddiy oksidlargacha yonishida ajraladigan issiqlik miqdori tushuniladi.

c - harfi **combition** - ingliz tilidagi "yonish" so'zining bosh harfi. Yuqoridagi ta'rifga ko'ra:

$$\Delta H^{\circ}_{reaksiya} = \sum \Delta H^{\circ}_{c,298\ dast.moddalar} - \sum \Delta H^{\circ}_{c,298\ mahsulotlar}$$

Misol: $Al_2O_3(k) + 3SO_3(g) = Al_2(SO_4)_3(k)$

Reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.

$\Delta H^{\circ}_{f,298}$ $Al_2O_{3(k)}$ = -1675,1 kJ/mol;

$\Delta H^{\circ}_{f,298}$ $SO_{3\ gaz}$ = -396,1 kJ/mol; $\Delta H^{\circ}_{f,298}$ $Al_2(SO_4)_3$ = - 3434,0 kJ/mol;

$\Delta H^{\circ}_{reaksya}$ =($\Delta H^{\circ}_{f,298}$ $Al_2(SO_4)_3$) - ($\Delta H^{\circ}_{f,298}$ Al_2O_3+ 3$\Delta H^{\circ}_{f,298}$ SO_3) = -3434 - [-1675,1 + 3(-396,1)] = -570,6 kJ/mol.

Kislota va asos reaksiyaga kirishib, 1 mol suv hosil bo'lishida ajralib chiqqan issiqlik miqdori neytrallanish issiqligi deyiladi. Kuchli kislota va kuchli asoslarning suyultirilgan eritmalari reaksiyaga kirishganda neytrallanish issiqligi standart sharoitda o'zgarmas qiymatga ega:

$$2NaOH\,(s) + H_2SO_4(s) = Na_2SO_4(s) + 2H_2O(s);$$

$$\Delta H^{\circ}_{neytrallanish} = -57{,}5\ kJ/mol$$

Ko'pdan-ko'p moddalarning standart sharoitdagi hosil bo'lish va yonish issiqliklari jadvallarda berilgan bo'ladi. Shu qiymatlar asosida juda ko'p jarayonlarning issiqlik effektlarini hisoblash mumkin.

1) Erish jarayoni:

$$KOH(k) + aq = K^{+}(aq) + OH^{-}(aq);$$

$$-425{,}8 \qquad -251{,}2 \qquad -230{,}2$$

$$\Delta H^{\circ}_{erish} = [(-251{,}2 + (-230{,}2)] - (-425{,}8) = -55{,}6\ kJ/mol$$

2) Natriyning kristall holatdan bug'ga o'tishi uchun:

$Na(k) \rightarrow Na(g)$;

0 108,5 $\Delta H^{\circ}_{bug'lanish} = 108{,}3 - 0 = 108{,}3\ kJ/mol$

3) Ikki atomli molekulalarning atomlarga parchalanish jarayoni uchun:

$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g)$;

0 $2 \bullet (105{,}3)$ $\Delta H^{\circ}_{dissotsil.} = 2 \cdot 105{,}3 - 0 = 210{,}6\ kJ/mol.$

4) Vodorod atomining ion holatga o'tishida ionlanish jarayoni uchun:

$H(g) \rightarrow H^{+} + e^{-}$;

217,98 1356,2; $\Delta H^{\circ}_{ionlashish} = 1356{,}2 - 217{,}98 = 1318{,}22\ kJ/mol$

Termokimyoviy hisoblar asosida kimyoviy bog'lar energiyasi, kristall panjara energiyasi, suyuqlanish, erish, gidratatsiya, molekulararo ta'sirlar, fazalar o'zgarishidagi va boshqa holatlardagi issiqlik effektlarini aniqlash mumkin.

4.3. Kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishi

Entropiya. Mikrozarrachalarga betartib harakat xosdir. Faraz qilaylik, biriga azot ikkinchisiga kislorod to'latilgan ikki idish bir-biri bilan tutashtirilgan bo'lsin. Shu idishlarni tutashtiruvchi jo'mrak ochilsa, gazlar bir-biri bilan aralasha boshlaydi. Aralashish azot va kislorod ikkala idishda bir tekis taqsimlanguncha davom etadi. Bu jarayon hech qanday energiya o'zgarishisiz o'z-o'zidan sodir bo'ladi. Lekin teskari jarayon, ya'ni gazlarning qaytadan kislorod va azotga ajralishi o'z-o'zidan sodir bo'lmaydi. Chunki gazlar aralashib ketganda ularning betartibligi katta bo'ladi, ajralgan holat esa tartibli holatdir.

Har qanday sistema o'zining betartibligini oshirishga intiladi. Tartibsizlikning miqdoriy o'lchovini belgilaydigan holat funksiyasi entropiya deyiladi va S bilan belgilanadi. Moddaning entropiyasi uning shu holatda turish ehtimolligining logarifmiga to'g'ri proporsionaldir.

$$S = k \cdot \ln W$$

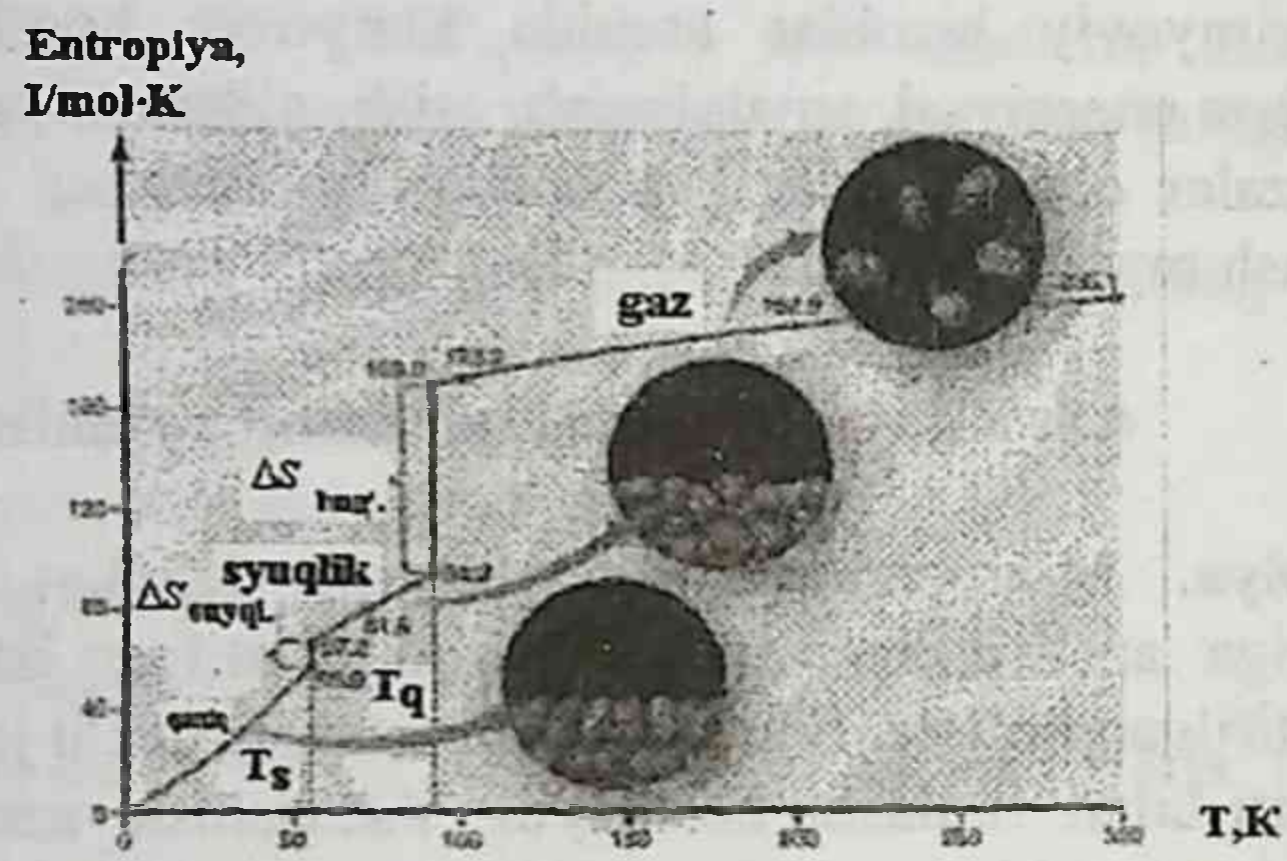
Bu tenglama Bolsman tenglamasi deyiladi. **k** – Bolsman doimiysi. **W** – shu holatning ehtimolligi.

Sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tgandagi entropiya o'zgarishini o'lchash mumkin. Izolirlangan sistemada entropiyaning o'zgarishi ΔS quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$S = R \cdot \ln \frac{2 - holatdagi \quad tartibsizlik}{1 - holatdagi \quad tartibsizlik}$$

Entropiyaning o'lchov birligi - J/mol·K.

Modda qattiq holatdan suyuq holatga, suyuq holatdan gaz holatga o'tganda uning entropiyasi ortadi Kislorod uchun haroratga qarab entropiyaning o'zgarishi 4.2-rasmda ketirilgan. Moddaning qattiq holati molekulalar zich joylashgan. Absolyut haroratda entropiya qiymati kichik. 59 K da kislorod suyuq holatga o'tganliqi uchun entropiya qiymati anchagina oshdi. Haroratlar ozgarishi asosida kislorodning qattiq holatdan suyuq holatga o'tishidagi entropiya o'zgarishini hisoblash mumkin. Suyuqlikni bug'ga otishida ham entropiyaning keskin o'zgarishi ro'y beradi[3].



4.2-rasm. Kislorod uchun entropiya qiymatining haroratga qarab o'zgarishi.

Sistema entropiyasining o'zgarishi issiqlik miqdori o'zgarishini absolut temperaturaga nisbatiga tengdir:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

ΔQ – issiqlik miqdori o'zgarishi; T– mutlaq harorat, K; entropiya birligi J/mol·K.

Misol: 1 mol muzning erishida entropiya o'zgarishini aniqlang.

Q – muzning erish issiqligi, 6016,432 j/mol; T = 273,15

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{6016,432}{273,15} = 22\ J/mol \cdot K$$

Sistema hajmi ortsa, uning entropiyasi ortadi.

---

[3] Silberberg Martin S., Prinsciples of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed.Piblished McGraw Hill, New York, 2013. P.661.

$$1)C(grafit)+CO_2=2CO$$
$$1V \quad 2V$$
$$S_1 \quad S_2; \quad S_2 > S_1 \quad \Delta S = S_2 - S_1$$

2) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

1v 3v 2v

Sistemaning hajmi kamayganda, entropiyasi ham kichrayadi: $\Delta S<0$

3) Agar reaksiyada sistemaning hajmi o'zgarmasa, uning entropiyasi ham o'zgarmaydi.

$H_2 + Cl_2 = 2HCl$

1v 1v 2v $\Delta S = 0$

Kimyoviy jarayonlarning o'z-o'zidan sodir bo'lishiga ikki narsa ta'sir qiladi.

Birinchidan sistema o'zining energiyasini kamaytirishga intiladi. Zarrachalar o'zaro birikib yirik zarrachalar hosil qilishga intiladi. Chunki ko'p birikish reaksiyalari ekzotermik reaksiyalardir:

$$2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(s)+Q; \quad (\Delta H<0)$$

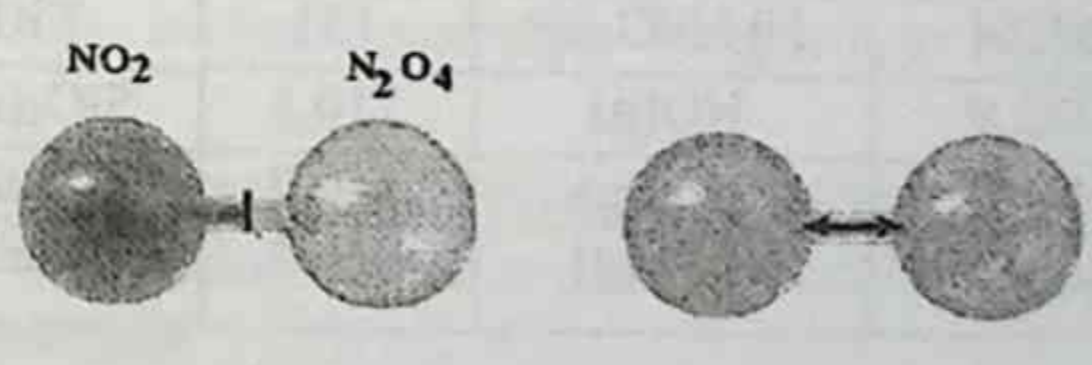
$$CaO(q)+H_2O(s)=Ca(OH)_2(q)+Q; \quad (\Delta H<0)$$

Bu reaksiyalar to'g'ri yo'nalishda boradi, chunki bunda sistemaning entalpiyasi kamayadi $\Delta H < 0$.

Ikkinchidan yirik zarrachalar parchalanishga intiladi, chunki bunda ularning entropiyasi ortadi:

$$2NH_3(g)=N_2(g)+3H_2(g)+Q;$$
$$2V \quad 1V \quad 3V$$

Agar ikkita bir-biriga ulangan sharni olib, ulardan biriga 1 mol NO_2 ikkinchisiga 1 mol dimeri N_2O_4 solinsa, ularning har biri qanday gaz bilan to'ldirilgani bilinib turadi. Agar sharlar orasidagi to'siq olib tashlansa, o'z-o'zidan ikkala gaz sharlarda teng taqsimlanadi. Jarayon o'z-o'zicha amalga oshadi. Ayni paytda sharlarning rangi o'zgaradi (4.3-rasm).



4.3- rasm. Azot (IV) oksidining dimerga o'z-o'zidan o'tishi tufayli rang o'zgarishi.

Kimyoviy jarayon uchun entropiyaning o'zgarishi (ΔS) standart sharoitda mahsulotlar absolut entropiyasi qiymati yig'indisidan

standart sharoitda dastlabki moddalar absolyut entropiyalari yig'indisini ayirmasiga teng.

$$\Delta S^{\circ}_{reaksiya} = \sum S^{o}_{298 dast.moddalar} - \sum S^{o}_{298\ mahsulotlar}$$

Ba'zi moddalarning standart entropiyalari (S^{o}_{298}) qiymati 4.2-jadvalda keltirilgan.

Ba'zi moddalarning standart entropiyalari (S^{o}_{298}) qiymati

4.2-jadval

Modda	S^{o}_{298}	Modda	S^{o}_{298}	Modda	S^{o}_{298}
Ag(q)	42,55	Fe(q)	60,29	NaCl(q)	72,36
AgBr(q)	107,1	FeO(q)	60,75	Na_2CO_3(q)	136,4
AgCl(q)	96,07	Ge(q)	31,1	O(g)	160,95
AgI(q)	115,5	H^+(s)	0	O_2(g)	205,04
Al(q)	28,35	H_2(g)	130,52	O_3(g)	238,8
$BaCO_3$(q)	112	HNO_3(s)	156,6	OH^-(s)	-10,88
$BaCl_2$(q)	126	NH_3(g)	192,6	P(oq)	41,1
$Ba(NO_3)_2$(q)	214	H_2O(g)	188,72	P(qizil)	22,8
$BaSO_4$(q)	132	H_2O(s)	70,08	Pb(q)	64,81
C(olmos)	2,36	H_2O(q)	39,33	S(g)	167,75
C(grafit)	5,74	H_2SO_4(s)	156,9	S_2(g)	228,08
CO(g)	197,54	KCl(q)	82,56	S_6(g)	377
CO_2(g)	213,68	$KClO_3$(q)	142,97	S_8(g)	444,0
CH_4(g)	186,19	KOH(q)	79,32	SO_2(g)	248,1
$CaCl_2$(q)	113,8	$MgCO_3$(q)	65,7	SO_3(s)	122
CaO(q)	39,7	MgO(q)	26,9	Sb(q)	45,69
$CaCO_3$(q)	92,9	N_2(g)	199,9	Si(q)	18,82
Cl^-(s)	56,54	NH_4NO_3(q)	151	SiO_2(q)	42,09
Cl_2(g)	222,9	NO(g)	210,6	SiO_2(shisha)	46,9
CrO_3(q)	73,2	NO_2(g)	140,2	Sn(q)	51,55
Cr_2O_3(q)	27,15	N_2O_5(g)	355,7	ZnO(q)	43,64

Masalan: $N_2(g)+3H_2(g)=2NH_3(g)$

Hajm kamaygani uchun entropiya kamayishi kuzatiladi.

$$\Delta S^{\circ}_{r.} = \sum S^{o}_{NH_3} - \sum (S^{o}_{298N_2} + 3S^{o}_{298H_2}) =$$

$$= 2\cdot(192{,}6) - [199{,}9 + 3(1309{,}52)] = -206{,}26 J/grad\cdot mol$$

$$C(grafit) + CO_2(g) = 2CO(g)$$

Jarayonda hajm ortgani uchun han entropiya ortishi yuz beradi.

$$\Delta S^o r. = 2(197{,}54) - (5{,}74 + 213{,}68) = 175{,}66 J/grad \cdot mol$$

$$\Delta S^0_r = 2(197{,}54) - (5{,}74 + 213{,}68) = 175{,}66 \text{ J/grad·mol}$$

Agar jarayonda faqat qattiq moddalar ishtirok etsa entropiyaning o'zgarishi nihoyatda kam bo'ladi:

$$Al(q) + P(q) = AlP(q)$$

Suyuq moddaning bug'ga o'tishi, kristall moddaning erishi, qattiq moddaning suyuqlanishi kabi jarayonlarda entropiya ortadi. Bug'ning kondensatsiyalanishi, suyuqlikning kristallanishi, hajm kamayishi bilan sodir bo'ladigan jarayonlarda entropiya kamayadi. Masalan:

$$H_2O(s) = H_2O(g)$$

$$70{,}08 \qquad 188{,}72$$

$$\Delta S^o_r = 188{,}72 - 70{,}08 = 114{,}64 J/grad \cdot mol$$

Izobarik izotermik potensial. Har ikkala faktorning reaksiya yo'nalishiga ta'sirini o'zida mujassamlashtirgan holat funksiyasi Gibbs energiyasi deb ataladi va G harfi bilan belgilanadi. U entalpiya va entropiya bilan quyidagicha bog'langan:

$$G = H - TS$$

Izobar-izotermik jarayonlarda Gibbs energiyasining o'zgarishi ΔG (izobar-izotermik potensial):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

formula bilan aniqlanadi. ΔG qiymati p=const va T=const izobarik-izotermik kimyoviy jarayondagi 1 mol gazning kengayishidagi bajarilishi mumkin bo'lgan ishning o'lchovi bo'ladi. P = const, T = const bo'lganda kimyoviy reaksiyalar Gibbs energiyasi kamayadigan tarafga o'z-o'zidan boradi.

1) ΔG < 0 bo'lsa, reaksiya to'g'ri yo'nalishda boradi.

2) ΔG > 0 bo'lsa, reaksiya to'g'ri yo'nalishda o'z-o'zidan bormaydi.

3) ΔG = 0 bo'lsa, reaksiya kimyoviy muvozanat holatida bo'ladi.

Kimyoviy jarayonlarning o'z-o'zicha borishi quyidagi holatlarda sodir bo'lishi mumkin:

a) agar jarayon ekzotermik bo'lsa, **|ΔH| ≥ |TΔS|** bo'lishi lozim.

b) agar jarayon endotermik bo'lsa **ΔH > 0, |ΔH| < TΔS** bo'lganda, ya'ni harorat yuqori bo'lishi kerak: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

Entalpiyaning ortishi harorat o'zgarishi bilan boshqariladi. Odatda, bu jarayon gazlar ishtirokida amalga oshadi.

Agar $\Delta H > 0$, lekin $|\Delta H| > |T\Delta S|$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$

Ba'zi moddalarning standart hosil bo'lish Gibbs energiyalari ($\Delta G^o_{f,298}$) qiymati

4.3-jadval

Modda	$\Delta G^o_{f,298}$,kJ/mol	Modda	$\Delta G^o_{f,298}$,kJ/mol
Al(g)	288,7	$H_2SO_4(s)$	-814,2
$Al^{3+}(s)$	-490,54	$K^+(s)$	-281,3
$Al_2O_3(g)$	-1582,0	KCl(q)	-408,0
$Al_2(SO_4)_3(q)$	-3102,9	$KClO_3(q)$	-289,9
C(olmos)	2,83	$KNO_3(q)$	-393,1
$CH_4(g)$	-50,79	KOH(q)	-380,2
CO(g)	-137,14	$MgSO_4(q)$	-1158,7
$CO_2(g)$	-394,47	$MgSO_4 \cdot 7H_2O(q)$	-2868
$CaCl_2(q)$	-750,2	N(g)	455,5
$CaCO_3(q)$	-1128,8	NO(g)	86,68
$CaF_2(q)$	-1161,9	$NO_2(g)$	51,5
CaO(q)	-604,2	$NO_3^-(s)$	-111,7
$Ca(OH)_2(q)$	-896,8	Na(g)	77,3
Cl(g)	105,3	$Na^+(s)$	-575,6
$Cl^-(s)$	-131,4	NaCl(q)	-384,0
H(g)	203,3	NaOH(q)	-380,7
H(g)	1516,99	$Na_2SO_4(q)$	-1266,8
$H^+(s)$	0	O(g)	231,8
HBr(g)	-53,4	$O_3(g)$	162,7
HCl(g)	-94,5	$OH^-(s)$	157,4
HF(g)	-272,99	S(monoklinik)	0,188
HI(g)	1,78	$SO_2(g)$	-300,4
$NH_3(g)$	-16,7	$SO_3(g)$	-370,0
$HNO_3(s)$	-80,9	$SO_3(s)$	-499,0
$H_2O(g)$	-228,61	ZnO(q)	-320,88
$H_2O(s)$	-237,24		

Izobar-izotermik potensial qiymati noldan katta bunda jarayon o'z-o'zicha amalga oshmaydi.

Ba'zi moddalarning standart hosil bo'lish Gibbs energiyalari ($\Delta G^o_{f,298}$) qiymati 4.3-jadvalda berilgan.

Standart sharoitda 1 mol moddani oddiy moddalardan hosil bo'lish standart Gibbs energiyasi – $\Delta G^o_{f,298}$ bilan belgilanadi. Oddiy moddalarning standart hosil bo'lish issiqliklari nolga teng.

Ayni jarayon uchun standart Gibbs energiyasini o'zgarishi mahsulotlarning standart Gibss energiyalari yig'indisidan dastlabki moddalarning Gibbs energiyalari yig'indisini ayirmasiga teng bo'ladi:

$$\Delta G^o_{reaksiya} = \sum \Delta G^o_{f,298 dast.moddalar} - \sum \Delta G^o_{f,298\ mahsulotlar}$$

Masalan:

$$CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$$

$$-133{,}176 \quad -228{,}66 \quad -394{,}47 \quad 0$$

$$\Delta G^o_r = [(-394{,}47+0)-(137{,}176+(-228{,}66)] = -28{,}634 kJ/mol$$

ΔG^o_r ning qiymati jarayonning o'z-o'zicha borish ehtimolligini ko'rsatadi. Lekin jarayonning tez yoki sekin borishini baholashga imkon bermaydi.

Izoxorik-izotermik potensial. Ba'zan kimyoviy jarayonlar hajm doimiyligi va harorat doimiyligida borib (**v=const; T=const**), ana shu holatdagi termodinamik funksiya izoxorik-izotermik potensial (**ΔF**) yoki Gelmgols energiyasi deyiladi. Bunday jarayonlarda $Q_v = \Delta U$ bo'lgani uchun **ΔF=ΔU- TΔS** ga teng bo'lib qoladi. Demak, **F=U-TS** izoxorik-izotermik potensial shu jarayonda bajarilgan ishni baholashga yetarli bo'ladi.

Kimyoviy jarayonlar uchun Gibbs energiyasi ko'p qo'llaniladi, chunki odatdagi sharoitda reaksiyalar bosim doimiyligida ro'y beradi. **ΔG, ΔF, ΔH** va **ΔS** holat funksiyalari hisoblanib, ularning qiymati sistemaning bir holatdan ikkinchi holatga o'tishiga bog'liqdir. Lekin o'tish jarayoni qanday yo'l bilan amalga oshirilganiga bog'liq emas. Barcha ko'rsatilgan termodinamik funksiyalar reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning tabiatiga, massalariga va haroratga bog'liq. Bundan tashqari ΔG sistema bosimiga, ΔF sistemaning hajmiga bog'liq.

Ba'zi reaksiyalarning izobar izotermik potensialining qiymatini haroratga bog'liqligi 4.4-rasmda keltirilgan. NO, va CO_2 izobar izotermik potensiali qiymati haroratga deyarli bog'liq emas. HgO

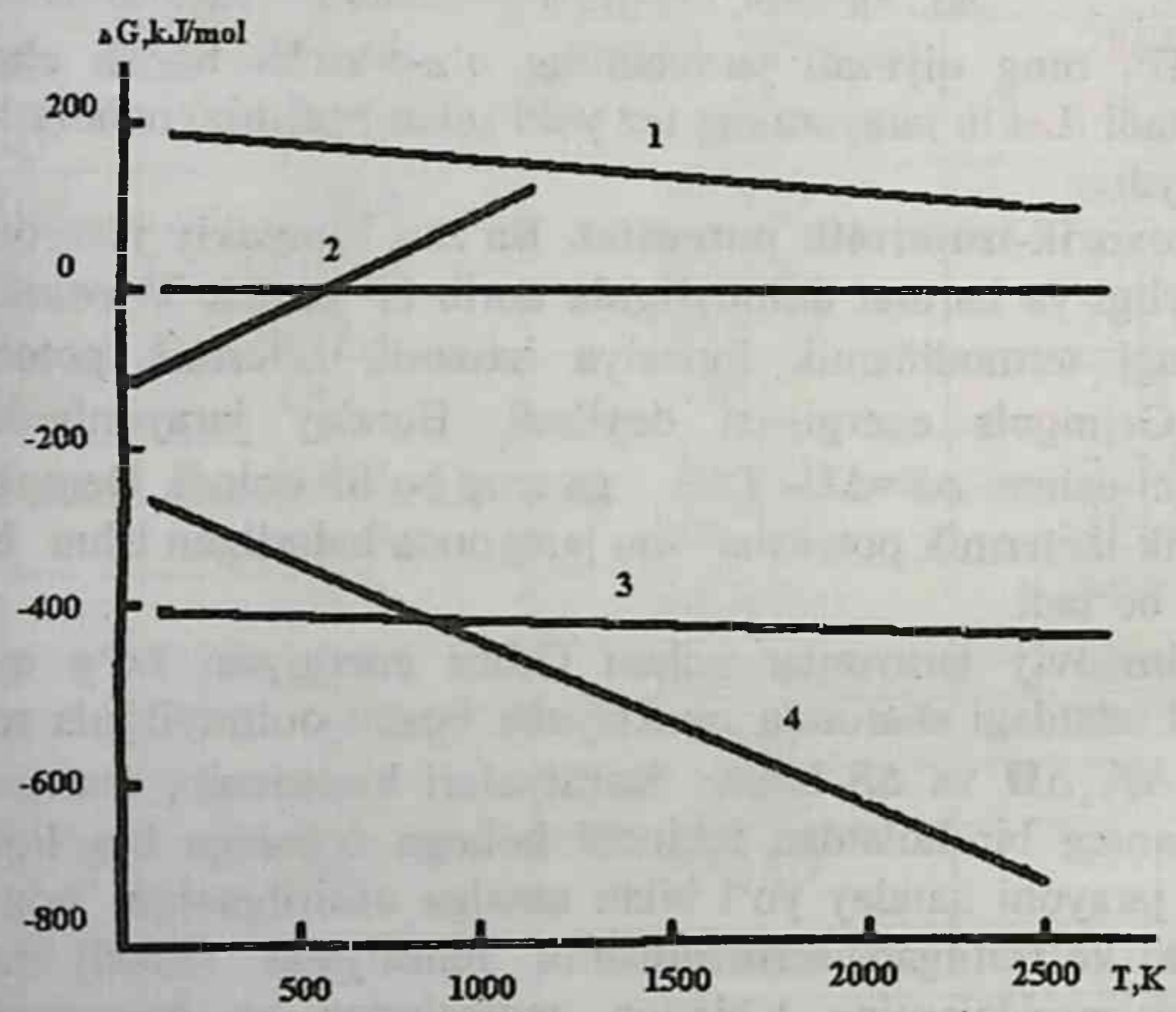
olinish reaksiyasi izotermik potensiali qiymati harorat ortishi bilan ortsa, CO hosil bo'lish reaksiyasining izotermik potensiali qiymati harorat ortishi bilan kamayadi.

Kimyoviy potensial. Izobarik-izotermik (**G**) va izoxorik-izotermik (**F**) potensialning qiymati ochiq sistemalar uchun nafaqat tashqi faktorlar (**P, T, V** va boshqalar), balki jarayondagi har bir ishtirokchining miqdoriga bog'liqdir:

$$G = f(T, V, n_1, n_2, n_3 ... n_i); \quad (\partial G / \partial n_i) V, T, n_{i-1} = G_i = \mu_i$$

$$F = f(T, P, n_1, n_2, n_3 .. n_i); \quad (\partial F / \partial n_i) P, T, n_{i-1} = F_i = \mu_i$$

G va **F** ning barcha jarayon ishtirokchilari miqdori bo'yicha hosilasi (agar sistemaning bosimi, hajmi, temperaturasi va ishtirokchilarning miqdori o'zgarmas bo'lib, bittasi o'zgaruvchan) parsial molyar potensial (G_i,F_i) yoki kimyoviy potensial (μ_i) deyiladi. Kimyoviy potensial modda tabiatiga, bosim, harorat va konsentratsiyaga bog'liq.



4.4-rasm. Kimyoviy reaksiyalarning izobar izotermik potensiali qiymatining haroratga bog'liqligi:

1-$N_2(g)+O_2(g)=2NO(g)$; **2**-$Hg(s)+O_2(g)=2HgO(q)$;
3-$C(q)+O_2(g)=CO_2(g)$; **4**-$2C(q)+O_2(g)=2CO(g)$

Ideal gazlar uchun kimyoviy potensial T=const bo'lgan holda **dG=VdP** teng.

V=RT|P ekanligi hisobga olinsa, $dG = d\mu_i = RT \ln dp_i / p_i$ hosil bo'ladi. Bu tenglama doimiy haroratda integrallansa:

$$\mu_i = RT \ln p_i + const;$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln p_i.$$

Standart sharoit uchun **const=μ_i^o** - standart kimyoviy potensial deyiladi.

Real gazlar uchun kimyoviy potensial qiymatini hisobga olishda bosim o'rniga f_i^* fugitivlik yoki uchuvchanlik olinadi. Uchuvchanlik bosim bilan bir xil o'lchov birligiga ega va ayni haroratda bosimga proporsionaldir:

$$f_i = \gamma \cdot p$$

γ – uchuvchanlik koeffitsiyenti deyiladi, va **P→O, γ→1**. Agar eritmalar olinsa, uchuvchanlik o'rniga aktivlik olinadi. Aktivlik konsentratsiyaga to'g'ri proporsional:

$$a = \gamma \cdot C$$

γ – aktivlik koeffitsiyenti. Demak, tenglama: $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$.

a =1 bo'lgan holat uchun μ_i^o – standart kimyoviy potensial. Aktivlik koeffitsiyenti real eritmalarni ideal eritmalardan farqlash imkoniyatini hisobga oladi.

Kimyoviy reaksiyalardagi energetik jarayonlarni bilish kimyoviy reaksiyalarni boshqarish imkoniyatini va dori moddalarni organizmdagi biologik o'zgarishlarni baholashga imkon beradi.

4-bobga tegishli savol va masalalar

1. 4,2 g temirning oltingugurt bilan birikishidan 7,54 kJ issiqlik ajralib chiqqan. Temir sulfidning hosil bo'lish issiqligini hisoblang. (J: ΔH° = –100,3 kJ/mol).

2. 1 l (n.sh.) atsetilen yonganda 58,02 kJ issiqlik ajralib chiqqan. Atsetilenning standart hosil bo'lish issiqligini hisoblang. (J: ΔH° = +226,8 kJ/mol).

3. MgO va B_2O_3 laring hosil bo'lish issiqliklari mos ravishda — 611 va –1406 kJ/mol ekanligini hisobga olgan holda quyidagi reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.

$B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO$ (J: – 427 kJ).

4. Quyidagi tenglamaga asosan PH_3 ning hosil bo'lish standart entalpiyasini (ΔH^0) hisoblang.

$2PH_{3(g)} + 4O_{2(g)} = P_2O_{5(k)} + 3H_2O_{(s)}$; $\Delta H^0 = -2360$ kJ

(J: 5,3 kJ/mol).

5. Quyidagi berilgan qiymatlardan foydalanib, $MgCO_3$ ning hosil bo'lish entalpiyasini hisoblang.

$C_{(grafit)} + O_{2(gaz)} = CO_{2(gaz)}$; $\Delta H° = -395,5$ kJ

$2Mg_{(k)} + O_2 = 2MgO_{(k)}$; $\Delta H^0 = -1203,6$ kJ

$MgO_{(k)} + CO_{2(gaz)} = MgC0_{3(k)}$; $\Delta H^0 = -117,7$ kJ

(J:–1115kJ/mol).

6. Odam organizmida sodir bo'ladigan quyidagi reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang. $C_6H_{12}O_{6(k)} + 6O_2 = 6CO_{2(gaz)} + 6H_2O_{(s)}$

(J: –2803 kJ).

7. 6,35 g mis (II) oksidini ko'mir bilan qaytarganda (CO hosil bo'ladi) 4,12 kJ issiqlik yutilgan. CuO ning hosil bo'lish entalpiyasini hisoblang.(J:–162,1 kJ/mol).

8. To'la yonganda 100 g suvni 20°C. dan 30°C gacha qizdirishga yetadigan metanning massasini hisoblang. Suvning molyar issiqlik sig'imi 75,3 J/mol · K. (J: 0,0836 g).

9. Quyidagi reaksiyalarda entropiya o'zgarishining ($\Delta S°$) ishorasini aniqlang.

a) $2NH_{3(g)} = N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$;

b) $CO_{2(q)} = CO_{2(g)}$;

d) $2NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{2(g)}$;

e) $2H_2S_{(g)} + 3O_{2(g)} = 2H_2O_{(s)} + 2SO_{2(g)}$;

f) $2CH_3OH + 3O_{2(g)} = 4H_2O_{(s)} + 2CO_{2(g)}$.

10. Quyidagi azot oksidlari hosil bo'lish reaksiyalarining qaysilari standart sharoitda, qaysilari esa faqat yuqori yoki past temperaturadagina o'z-o'zidan sodir bo'lishi mumkinligini ko'rsating.

a) $2N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2N_2O_{(g)}$; $\Delta H° > 0$

b) $N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{(g)}$; $\Delta H° > 0$

d) $2NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{2(g)}$; $\Delta H° < 0$

e) $NO_{(g)} + NO_{2(g)} = N_2O_{3(k)}$; $\Delta H° < 0$

f) $N_{2(g)} + 2O_{2(g)} = 2NO_2(_g)$; $\Delta H° > 0$

11. Quyidagi reaksiyalar standart entalpiya o'zgarishlari nisbatining to'g'ri ifodasini ko'rsating.

$H_{2(g)} + O_{(g)} = H_2O_{(g)}$ (1) ΔH_1

$H_{2(g)}+1/2O_{2(g)} = H_2O_{(g)}$ (2) ΔH_2

$2H_{(g)} + O_{(g)} = H_2O_{(g)}$ (3) ΔH_3

a) $\Delta H°_2 < \Delta H°, < \Delta H°_3$ b) $\Delta H°_2 > \Delta H°, > \Delta H°_3$

12. Quyidagi reaksiyalarning qaysi birida entropiya o'zgarishi musbat qiymatga ega?

a) $MgO_{(k)} + H_{2(g)} = Mg_{(k)} + H_2O_{(s)}$;

b) $C_{(grafit)} + CO_{2(gaz)} = 2CO_{(gaz)}$;

d) $CH3COOH_{(suvli)} = CH3COO^-_{(suvli)} + H^+_{(suvli)}$;

e) $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$;

f) $NH_4NO_{3(s)} = N_2O_{(g)} + 2H_2O_{(g)}$.

13. Quyidagi hollarning qaysi birida reaksiya har qanday temperaturada sodir bo'ladi?

a) $\Delta H < 0; \Delta S > 0$; b) $\Delta H < 0; \Delta S < 0$; d) $\Delta H > 0; \Delta S > 0$

14. 263 K temperaturada muzning erishi uchun ΔG ning ishorasi qanday? a)$\Delta G>0$; b) $\Delta G = 0$; d) $\Delta G < 0$;

15. 9,10,11 - jadvallardan foydalanib quyidagi reaksiyalar uchun standart entalpiyaning o'zgarishini hisoblang.

a) $4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} = 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)}$

b) $4NH_{3(g)} + 3O_{2(g)} = 2N_{2(g)} + 6H_2O_{(g)}$

d) $Fe_2O_{3(k)} + 3CO_{(g)} = 2Fe + 3CO_{2(g)}$

e) $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$

f) $2Mg_{(k)} + CO_{2(g)} = 2MgO_{(k)} + C_{(grafit)}$

g) $2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} = 4HCl_{(g)} + O_{2(g)}$

h) $3CH_{4(g)} + CO_{2(g)} + 2H_2O_{(S)} = 4CO_{(g)} + 8H_{2(g)}$

i) $CaO_{(k)} + Fe_2O_{3(k)} = Ca(FeO_2)_{2(k)}$

j) $2H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} = 3S_{(rombik)} + 2H_2O_{(s)}$

k) $2C_2H_{2(g)} + 5O_{2(g)} = 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$

l) $CaCO_{3(k)} = CaO_{(k)} + CO_{2(g)}$

16. Xlorid kislota va natriy gidroksid orasida ketadigan reaksiyaning termokimyoviy tenglamasini yozing. Bu reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.

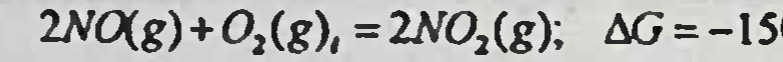
17. Mis sulfati va mis kuporosi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ning erish issiqliklari – 66,11 kJ/mol va 11,72 kJ/mol ga teng. $CuSO_4$ ning gidratlanish issiqligini hisoblang.

18. Gaz holatidagi ammiakning yonish natijasida azot (II) oksid va suv bug'i hosil bo'ladi. Bu reaksiyaning termokimyoviy tenglamasini yozing. 1 mol NH_3 yonishdagi issiqlik effektini hisoblang.

19. Ammiakning azot va vodoroddan hosil bo'lish reaksiyasida entropiyaning o'zgarishi –198,26 J/mol·grad. teng. ΔS ning manfiy ishorada ekanligini nima bilan tushuntiriladi?

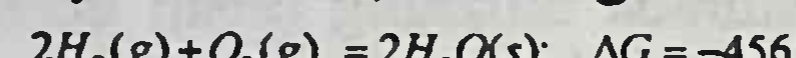
5-bob. KIMYOVIY REAKSIYALARNING TEZLIGI

Kimyoviy reaksiyalarning energetikasini o'rganish u yoki bu jarayonning borish yoki bormaslik ehtimolligini ko'rsatadi. Lekin bu kattaliklar reaksiyalarning tezligini miqdoriy baholashga yetarli bo'lmaydi. Masalan, azot(II) oksidining kislorod bilan oksidlanishi reaksiyasini olsak:



$$2NO(g)+O_2(g)_t=2NO_2(g);\quad \Delta G=-150\,kJ/mol.$$

Bu reaksya odatdagi sharoitda ancha tez boradi. Vodorodni kislorod bilan ta'sirlanish reaksiyasi bo'lsa, odatdagi sharoitda amalda bormaydi:



$$2H_2(g)+O_2(g)_t=2H_2O(s);\quad \Delta G=-456{,}5\,kJ/mol.$$

Bu jarayon 1000 °C da (ΔG=-495,3 kJ/mol) bir lahzada sodir bo'lishi aniqlangan. Kimyoviy reaksiyalarning tezligini topish orqali reaksiyalarning borish mexanizmini va qonuniyatlarini o'rganish mumkin. Kimyoviy reaksiyalarning borish mexanizmi va tezligi kimyoning maxsus bo'limi kimyoviy kinetikada o'rganiladi. Murakkab kimyoviy jarayonlarning mexanizmini bilish esa kimyoviy jarayonlarni boshqarish, jadallashtirish va texnologik jarayonlarni boshqarish uchun zarur bo'ladi.

Kimyoviy reaksiyalar ikkiga bo'linadi: geterogen va gomogen reaksiyalar. Gomogen reaksiyalar faqat bir fazada, ya'ni suyuqlik yoki gaz fazasida amalga oshib, muhit bir jinsli bo'ladi. Reaksiya aralashmaning butun hajmi bo'ylab ketadi.

Geterogen kimyoviy reaksiyalar esa bir jinsli bo'lmagan turli moddalar orasidagi ta'sirda yuzaga keladi. Bir paytning o'zida kimyoviy jarayonda qattiq, suyuq, gaz moddalar ishtirok etishi mumkin. Kimyoviy ta'sirlanish chegara sirtda amalga oshadi.

5.1. Reaksiyalar tezligi

Kimyoviy reaksiyalarning tezligi deb vaqt birligida moddalar miqdorining o'zgarishiga aytiladi. Reaksiya tezligi odatda reaksiyaga kirishayotgan yoki hosil bo'layotgan moddalardan birortasining konsentratsiyasini vaqt birligi ichida o'zgarishi bilan xarakterlanadi.

Reaksiyaning tezligi to'g'risida sistemaning biror-bir xossasi o'zgarishi (elektr o'tkazuvchanligi, rangi, bosimi, spektri) bilan fikr

yuritish mumkin. Agar t_1 vaqtdan t_2 vaqtgacha reaksiyaga kirishuvchi moddalardan birortasining konsentratsiyasi C_1 dan C_2 ga o'zgarsa, t_1 dan t_2 gacha bo'lgan vaqt oralig'ida reaksiyaning o'rtacha tezligi :

$$V = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} = \pm\frac{\Delta C}{\Delta t}.$$

formula bilan ifodalanadi.

Agar vaqt sekundlarda(sek.), modda konsentratsiyasi C (mol/l) bo'lsa, reaksiya tezligining o'lchov birligi mol/l·sek.

Reaksiya tezligi musbat ishorali bo'lishi kerak. Shu sababli, reaksiyaga kirishayotgan modda konsentratsiyasi vaqt o'tishi bilan kamayib borganligi uchun konsentratsiya o'zgarishi manfiy qiymat bilan olinadi. Reaksiya davomida moddalarning konsentratsiyasi beto'xtov o'zgarganligi uchun reaksiyaning ayni vaqtdagi tezligini, ya'ni haqiqiy tezligini bilish ahamiyatga ega. Haqiqiy tezlik formulasi:

$$V = \pm\frac{dC}{dt}.$$

Agar reaksiya tezligi reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasini o'zgarishi (dC) bilan vaqt o'zgarishi esa (dt) bo'lsa, hosilaning oldiga (+) ishora qo'yiladi.

Gomogen reaksiyalarda jarayon tezligi modda miqdorini ma'lum hajm (v) davomida o'zgarishi orqali hisobga olinadi:

$$V = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1}; \quad V = \frac{n_1 - n_2}{(t_2 - t_1)\cdot v}.$$

C_2 va C_1 reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi; v – reaksion sistemaning hajmi; n_1 va n_2 reaksiyadagi moddalar miqdorining o'zgarishi;

Geterogen reaksiyalarda reaksiya tezligi modda miqdorining ma'lum yuza birligida o'zgarishi orqali hisobga olinadi.

5.2. Reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar

Kimyoviy reaksiyaning tezligi moddalarning tabiatiga, ularning konsentratsiyasiga, haroratga, bosimga katalizatorga bog'liq.

Turli moddalar orasidagi reaksiya har xil tezlikda boradi:

$H_2 + F_2 = 2HF$ *juda tez* $\qquad N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ *juda sekin*

Reaksiya tezligiga konsentratsiyaning ta'sir etishiga sabab shuki, moddalar orasida o'zaro ta'sir hosil bo'lishi uchun reaksiyaga kirishayotgan moddalarning zarrachalari bir-biri bilan to'qnashadi. Lekin to'qnashishlarning hammasi ham kimyoviy reaksiyaga olib

kelavermaydi, barcha to'qnashishlarning oz qismigina reaksiyaga olib keladi.

Vaqt birligi ichida ro'y beradigan to'qnashishlarning soni o'zaro to'qnashayotgan zarrachalarning konsentratsiyalariga proporsional bo'ladi. Bu son qanchalik katta bo'lsa, moddalar orasidagi o'zaro ta'sir shunchalik kuchli bo'ladi, ya'ni kimyoviy reaksiya shunchalik tez boradi. Reaksiya tezligiga konsentratsiyaning ta'siri massalar ta'siri qonunida o'z ifodasini topgan.

Massalar ta'siri qonuni. 1867 - yilda norvegiyalik olimlar Guldberg va Vaagelar tomonidan ta'riflangan:

Kimyoviy reaksiya tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasiga to'g'ri proporsional.

Reaksiyaning kinetik tenglamasi ifodasi:

$$V = k[A]^a \cdot [B]^b$$

V – reaksiya tezligi; **[A]** va **[B]** – reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi; a va b reaksiya tenglamasidagi stexeometrik koeffitsiyentlar; k – proporsionallik koeffitsiyentlari bo'lib, tezlik konstantasi deb ataladi, reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiatiga, haroratga va katalizatorga bog'liq bo'lgan kattalikdir.

Tezlik konstantasi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari 1 mol/l ga teng bo'lgan paytdagi reaksiyaning tezligini ko'rsatadi.

Agar reaksiya eritmalarda borsa, reaksiya tezligi moddalar konsentratsiyasini o'zgarishi asosida baholangani ma'qul. Masalan, vodorod iodidning hosil bo'lishi:

$$H_2 + I_2 = 2HI; \quad V = k[H_2] \cdot [I_2]$$

$$NH_4Cl + H_2O = NH_4OH + HCl; \quad V = k[NH_4Cl] \cdot [H_2O]$$

Agar kimyoviy jarayon gazlardan iborat aralashmada amalga oshsa, gazlarning bosimlari orqali reaksiya tezligini ifodalash qulaydir:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3; \quad V = k[P_{N_2}] \cdot [P_{H_2}]^3$$

Kimyoviy jarayonda qattiq moddalar ham ishtirok etsa, ularning konsentratsiyasi o'zgarmaganligi uchun reaksiyaning kinetik tenglamasiga kirmaydi:

$$CO_2(g) + C(q) = 2CO(g); \quad V = k[P_{CO_2}] \cdot$$

$$2P + 5Cl_2 = PCl_5(g); \quad V = k[P_{Cl_2}]^5 \cdot$$

5.3. Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri

Kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun molekulalar bir-biri bilan to'qnashishlari kerak. Lekin har bir to'qnashish ham reaksiyaga olib kelavermaydi. Masalan, vodorod va kislorod aralashmasi uzoq vaqt saqlanganda ham ular orasida sezilarli reaksiya sodir bo'lmaydi. Reaksiya sodir bo'lishi uchun dastlabki moddalar molekulalaridagi atomlar orasidagi bog' bo'shashishi yoki uzilishi darkor. Buning uchun molekulalar ma'lum energiyaga ega bo'lishlari lozim.

Molekulaning reaksiya sodir bo'lishi uchun zarur bo'lgan energiya qiymatiga faollanish energiyasi E_a deyiladi. Bunday energiyaga ega bo'lgan molekulalar faol molekulalar deyiladi. Harorat ortishi bilan faol molekulalar soni ortadi, shu sababli reaksiya tezlashadi.

Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligi Vant-Goff qoidasi bilan ifodalanadi:

Harorat har 10°C ga oshirilganda reaksiya tezligi 2-4 marta tezlashadi.

Reaksiya tezligiga harorat ta'sirini baholash uchun yarim empirik Vant-Goff tenglamasidan foydalaniladi:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

V_{t2} va V_{t1} – t_2 va t_1 haroratdagi reaksiya tezligi; t_2; t_1 – haroratlar; γ – reaksiyaning harorat koeffitsiyenti bo'lib, u harorat har 10°C ga ortganda reaksiya tezligi necha marta ortishini ko'rsatadi.

Reaksiya tezlik konstantasining harorat va faollanish energiyasiga bog'liqligi Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

E_a – faollanish energiyasi; K – reaksiyaning tezlik konstantasi; A – vaqt birligi ichida reaksiyada qatnashuvchi zarrachalar orasidagi to'qnashuvlarning umumiy soni;

e – natural logarifm asosi (2,31);

R – universal gaz doimiysi (8,31 J/mol·K); T – mutlaq harorat, K.

Zarrachalar to'qnashganda reaksiya sodir bo'lishi uchun kerak bo'ladigan energiya faollanish (aktivlanish) energiyasi deyiladi. Shunday energiyaga ega bo'ladigan molekulalar faol molekulalar deyiladi.

Kimyoviy reaksiyalar tezligining haroratga bog'liqligi tajribalar asosida Arrenius tenglamasining grafik yechimi orqali topilgan bo'lib quyidagicha ifodalanadi:

$$\ln K = C - \frac{B}{T}$$

B va **C** – haroratga bog'liq bo'lmagan doimiy sonlar, ular reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiati bilan aniqlanadi.

Bu tenglama quyidagi ko'rinishga ega:

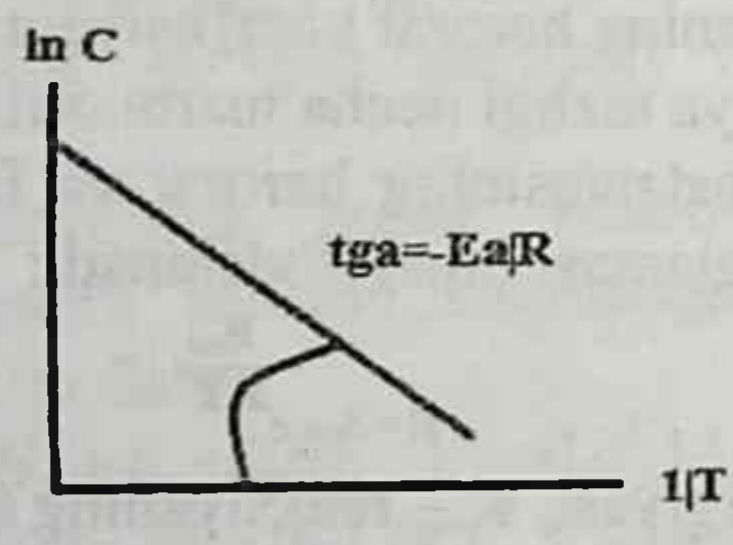
$$\ln K = C - \frac{E_a}{RT}$$

tenglama to'g'ri chiziq tenglamasi bo'lib, grafik usulda **ln k** bilan **1|T** orasidagi bog'lanishdan topiladi (5.1-rasm).

Grafik yechim o'rniga ikku xil haroratdan foydalangan holatda quyidagi tenglamani ishlatish qulayroq:

$$E_a = \frac{\ln \frac{K_2}{K_1} \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}{(T_2 - T_1)}$$

Faollanish energiyasi qancha kichik, harorat qancha yuqori bo'lsa, reaksiya shuncha tezlashadi. Faollanish energiyasi kichik bo'lgan reaksiyalarning (E_a < 40 kJ/mol) tezligi juda katta bo'ladi. Bunga misol qilib eritmalarda ionlar orasida boradigan reaksiyalarni keltirish mumkin.



5.1-rasm. Faollanish energiyasini grafik usulda aniqlash.

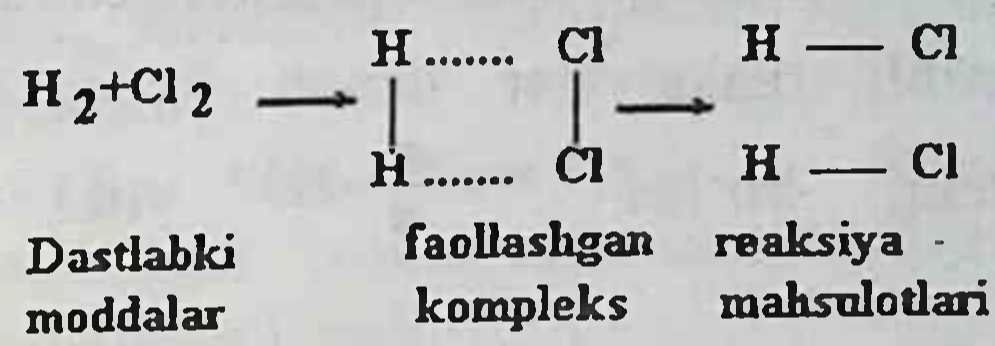
Faollanish energiyasi katta (E_a > **120 kJ/mol**) bo'lgan reaksiyalarning tezligi juda kichik bo'ladi. Masalan, oddiy sharoitda azot va vodorod o'rtasidagi reaksiya: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$.

Agar faollanish energiyasining qiymati o'rtacha (**40 < E < 120 kJ/mol**) bo'lsa, bu reaksiyalar o'rtacha tezlikda borib, ularning tezliklarini oson o'lchash mumkin. Masalan S ni olinish reaksiyasi:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + S + SO_2 + H_2O.$$

Reaksiya modda molekulasidagi atomlar orasidagi bog'ning bo'shashishi yoki uzilishi hisobiga boshlanadi. Bunda oraliq faollangan kompleks hosil bo'ladi. Bu oraliq kompleks faollanish energiyasini yutish hisobiga hosil bo'ladi. Faollashgan kompleks beqaror bo'lib, tezda parchalanadi va reaksiya mahsulotlari hosil bo'ladi.

Bunda energiya ajralib chiqadi. Jarayonni quyidagicha tasvirlash mumkin:



Faollanish energiyasi reaksiyga kirishuvchi moddalar tabiatiga, konsentratsiyaga(bosimga) katalizatorga bog'liq bo'lib, lekin haroratga bog'liq emas.

Gipertermiya usuli bilan davolash. Odam organizmiga haroratning ta'sirini o'rganish orqali hozirgi paytda zamonaviy usul sifatida saraton kasalligini (xavfli o'smalarda) davolash usullaridan biri sifatida **gipertermiya usuli** ishlatiladi. Davolash jarayonida bemor tanasini kritik nuqtagacha, ya'ni 42°C gacha ko'tariladi (narkoz ostida 5 soat davomiyligida). Bunday holda to'qimalarning hujayralari "pishish" chegarasida bo'lib, kasallangan to'qimalarning metastaza holatiga o'tishiga yo'l qo'ymaydi. Ba'zi to'qima hujayralari kuyib halok bo'ladi va organizmdan chiqib ketadi.

5.4. Reaksiyalarning molekularligi va tartibi

Kimyoviy reaksiyada ishtirok etayotgan molekulalar soni reaksiyaning molekularligini belgilaydi. Kimyoviy reaksiyalar molekularligi bo'yicha monomolekular, bimolekular va trimolekular reaksiyalarga bo'linadi. Uchtadan ortiq zarrachalarning bir paytni o'zida to'qnashishi deyarli sodir bo'lmaydi.

Massalar ta'siri qonunini qo'llaganda reaksiya tezligi konsentratsiyaning nechanchi darajasiga bog'liqligini ko'rsatuvchi son reaksiyaning tartibini ko'rsatadi.

Reaksiyalar birinchi tartibli (**V=kC**), ikkinchi tartibli (**V=KC²**), uchinchi tartibli (**V=kC³**), nolinchi va kasr tartibli bo'lishi mumkin.

Birinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasidan:

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_1 \cdot C$$

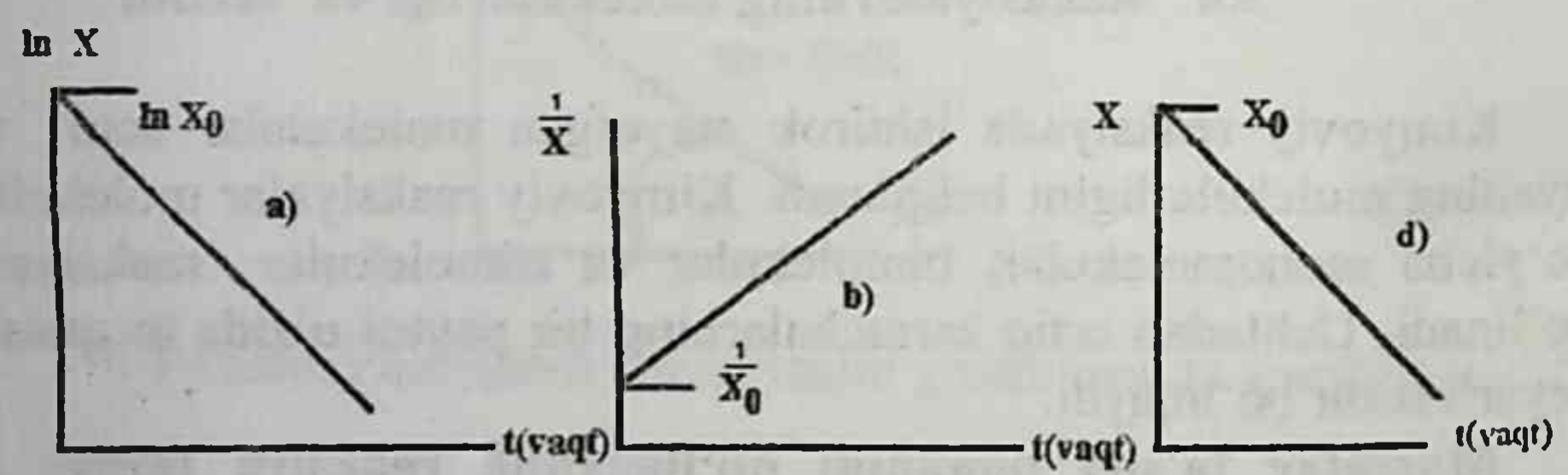
o'zgaruvchilarni tenglikni turli tomonlariga o'tkazilsa:x $-\frac{dC}{C}=K_1\cdot dt$ $-\ln C=K_1\cdot t+const$ agar integral konstantasi $t=0, C=C_0, const=-\ln C_0$ kelib chiqadi. Undan I tartibli reaksiyaning tezlik konstantasi: $-\ln C=K_1\cdot t-\ln C_0$ ifodasi kelib chiqadi: $K_1=\frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C}$ K ning birligi c^{-1} yoki min^{-1}. K_1-I tartibli raeksiyaning tezlik konstantasi, C_0 boshlang'ich paytdagi moddaning konsentratsiyasi, C- t vaqtdagi moddaning konsentratsiyasi.

Ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun $V=-\frac{dC}{dt}=K_2\cdot C_1C_2$ Agar konsentratsiyalar teng bo'lsa $V=-\frac{dC}{dt}=K_2\cdot C^2$ yoki $-\frac{dC}{C^2}=K_2\cdot dt$ tenglama integrallansa:

$\frac{1}{C}=K_2\cdot t+const$ $t=o,\ C=Co\ const=\frac{1}{C_o}$ va tenglama $\frac{1}{C}=K_2t+\frac{1}{C_o}$ $K_2=\frac{1}{t}\cdot\frac{C_o-C}{C_oC}$ ikkinchi tartibli reaksiyaning K_2 o'lchami l/mol.c.

Uchinchi tartibli reaksiya uchun $V=-\frac{dC}{dt}=K_3\cdot C_1C_2C_3$ agar konsentratsiyalar teng bo'lsa $V=-\frac{dC}{dt}=K_3\cdot C^3$. $-\frac{dC}{C^3}=K_3\cdot dt$ tenglama integrallansa $\frac{1}{2C^3}=K_3\cdot t+const$ Integrallash doimiysi hisobga olinsa $t=o.\ C=Co\ const=\frac{1}{2C_o^2}$ $\frac{1}{2C^3}=K_3\cdot t+\frac{1}{2C_o^2}$ Bu uchunchi tartibli reaksiyaning kinetik ifodasini ko'rsatadi: $K_3=\frac{1}{t}\cdot\frac{C_o^2-C^2}{2C_oC}$.

Birinchi tartibli reaksiyalar (a) ikkinchi tartibli (b) va nolinchi n tartibli (c) reaksiyalar ichun konsentratsiya va vaqt orasidagi bog'lanish 5.2-rasmda ko'rsatilgan.



5.2-rasm. Birinchi tartibli reaksiyalar (a) ikkinchi tartibli (b) va nolinchi n tartibli (d) reaksiyalar uchun konsentratsiya va vaqt orasidagi bog'lanishlarni ko'rsatuvchu grafiklar.

Kasr tartibli reaksiyalar geterogen jarayonlarda kuzatiladi va bunday reaksiyalarda moddaning reaksion muhitga kiritilishi uning sarf-

lanishidan yuqori bo'lar ekan. Nolinchi tartibli reaksiyalarda (**V=k**) reaksiya tezligi konsentratsiyaga bog'liq emas.

Monomolekularli reaksiyalar, odatda birinchi tartiblidir:

$$A \rightarrow B; \quad A \rightarrow B+C; \qquad J_2 = J + J \qquad V = k[J_2]$$

Parchalanish, radioaktiv yemirilish, izomerlanish reaksiyalari monomolekular reaksiyalar qatoriga kiradi.

Bi yoki di (ikki) molekular reaksiyalar ko'p uchraydi va ular ikkinchi tartibli hisoblanadi:

$$A+B \rightarrow C; \quad 2A \rightarrow B; \qquad H_2 + J_2 = 2HJ; \qquad V = k[H_2]*[J_2]$$

Tri (uch) molekularli reaksiyalar kamdan-kam uchrab, ular uchinchi tartibli reaksiyalarga kiradi:

$$A+B+C \rightarrow D; \quad 2A+B \rightarrow C+D; \quad 3A \rightarrow C;$$

$$2NO + Cl_2 = 2\,NOCl; \qquad V = k\ [NO]^2[Cl_2]^I$$

Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalardan biri juda ko'p miqdorda olinsa (saxarozaning gidrolizi) va faqat bir moddaning konsentratsiyasi o'zgarsa, molekularlik va tartib mos kelmaydi.

$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O=C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Mexanizmiga ko'ra bu reaksiya bimolekular, lekin birinchi tartiblidir. Chunki reaksiya tezligi faqat saxaroza konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, suvning miqdori jarayonga ta'sir etmaydi.

Shuningdek, agar kimyoviy reaksiya bosqichli borsa, reaksiyaning tartibi va molekularligi mos kelmaydi. Bunda reaksiyaning tartibi eng sekin boruvchi jarayon bilan belgilanadi.

Reaksiyalarning tartibini aniqlash. Bu usul Vant-Goff tomonidan taklif qilingan bo'lib, agar reaksiya tenglamasi $V=kC^n$ hisoblansa, bu tenglama logarifmlanadi:

$$\lg V = \lg k+n\lg C; \quad y = \lg V; \quad A = \lg k; \quad B=n; \quad x = \lg C; \quad y =A+Bx$$

Bu tenglama to'g'ri chiziq ko'rinishini oladi. Tenglamani yechish uchun har xil konsentratsiyalarda reaksiya tezligi aniqlanadi. **lgV** bilan **lgC** orasidagi bog'liqlik grafigi chiziladi. Abssissa o'qidagi **lgV** bo'yicha ajralgan kesma **lg K** teng bo'ladi. **lgV** bilan **lgC** orasidagi to'g'ri chiziqning og'ishi yoki o'tkir burchak tangensi reaksiyaning tartibidir.

Grafik usul. ln X, 1|X va $1|X^2$ qiymatlarning vaqtga bog'liqlik grafigiga tajriba natijalari asosida chiziladi. Qaysi holatda natijalar to'g'ri chiziqqa mos kelsa reaksiyaning tartibi o'sha deb qabul qilinadi.

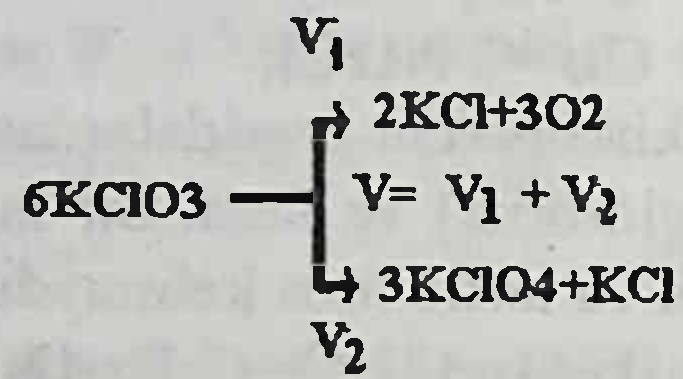
5.5. Murakkab reaksiyalar

Kimyoviy reaksiyalarni oddiy va murakkab reaksiyalarga bo'lish mumkin. Agar reaksiya faqat bir bosqichda borsa, oddiy reaksiya deyiladi. Parchalanish reaksiyalari oddiy reaksiyalarga misol bo'ladi.

Oddiy reaksiyalarda reaksiya tenglamasi haqiqatda ketayotgan reaksiya jarayoniga mos keladi.

Ko'pchilik reaksiyalar murakkab reaksiyalar bo'lib, ular bir necha bosqichda sodir bo'ladi. Murakkab reaksiyalar parallel, ketma-ket, tutash, zanjir reaksiyalarga bo'linadi.

Parallel reaksiyalar bir vaqtning o'zida bir necha yo'nalishda boradi.



Bunday reaksiyalarning tezligi alohida olingan reaksiyalar tezliklarining yig'indisiga teng bo'ladi.

Ketma-ket reaksiyalar bosqichma-bosqich boradi:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O \qquad V_1$$
$$NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O \qquad V_2$$
$$Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O \qquad V_3$$

Bosqichli reaksiyalarning tezligi bo'lsa, eng sekin boruvchi jarayon (V_3) bilan belgilanadi.

Tutash reaksiyalarda ikki reaksiyadan biri ikkinchisining borishini ta'minlaydi:

$$A+B=D; \qquad A+C=E$$

Bunday reaksiyalarda B induktor deyiladi. Ayni paytda C modda bo'lsa akseptor deyiladi. Ikkala reaksiya uchun zarur bo'lgan modda A bo'lsa aktor deyiladi.

Masalan: HJ bilan H_2CrO_4 o'zaro reaksiyaga kirishmaydi. Lekin ularga ozroq FeO qo'shilsa, FeO oksidlanishi bilan birga HJ ham oson oksidlanadi.

$$6FeO + 2H_2CrO_4 = 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 2H_2O$$
$$6HJ + 2H_2CrO_4 = 3J_2 + Cr_2O_3 + 5H_2O$$

H_2CrO_4-aktor, FeO-induktor, HI-akseptor hisoblanadi. Tutash reaksiyalarning kinetikasi anchagina murakkab, ular fizik va kolloid kimyo fanida ancha chuqur ko'rib chiqiladi.

Qaytar reaksiyalar – qarama-qarshi ikki yo'nalishda ketadigan reaksiyalardir. Bunday reaksiyalarning tezligi to'g'ri va teskari reaksiyalar tezligini aniqlash orqali baholanadi:

$$A \leftrightarrow B; \quad V_A = k_1 C_A; \quad V_B = k_2 C_B; \quad V = V_A - V_B$$

Reaksiya paytida A moddaning konsentratsiyasi kamayib B moddaning konsentratsiyasi ortib boradi. Bu jarayon kimyoviy muvozanat sodir bo'lgunicha davom etadi. Kimyoviy muvozanat sodir bo'lganida esa: $V_A = V_B$

Zanjir reaksiyalar bir-biri bilan ulangan ketma-ket, parallel, tutash reaksiyalar tizimidan tashkil topgan hamda erkin radikallar ishtirokida boradigan bosqichlardan iborat reaksiyalardir. Bunday reaksiyalar qatoriga yonish, oksidlanish, radioaktiv yemirilish, polimerlanish, polikondensatsiya, fotokimyoviy va boshqa reaksiyalar kiradi.

Zanjir reaksiyalar uch bosqichda ketishi kuzatilgan: zanjirning hosil bo'lishi, zanjirning rivojlanishi yoki o'sishi va zanjirning uzilishi. Zanjir reaksiyalarning mexanizmi erkin radikallarning hosil bo'lishi va ularning aktivligi juda yuqoriligi bilan bog'langan. Radikallar atomlar va molekulalar bilan to'qnashib ularni ham juda faol holatga o'tkazadi.

Vodorod va xlordan vodorod xlorid hosil bo'lish reaksiyasi eng oddiy zanjir reaksiyaga misol bo'ladi. Aktiv markazlar hosil bo'lishi uchun reaksion aralashmaga yorug'lik nuri ta'sir ettiriladi(zanjirni hosil bo'lishi):

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^*$$

$$H_2 + Cl^* \rightarrow HCl + H^* \quad \text{(zanjirning o'sishi)}$$

$$Cl_2 + H^* \rightarrow HCl + Cl^*$$

$$H^* + Cl^* \rightarrow HCl \quad \text{(zanjirning uzilishi)}$$

$$Cl^* + Cl^* \rightarrow Cl_2$$

$$H^* + H^* \rightarrow H_2$$

Aktiv markazlarni hosil qilish uchun nur ta'sir ettirish, qizdirish, barqarorligi kam bo'lgan moddalar (inisiatorlar) qo'shish va boshqalar orqali yuzaga keltiriladi. Zanjir reaksiyalarining kinetikasini o'rganish uchun reaksiya paytida radikallarning (**Cl***, **H***) va atomlarning konsentratsiyasini aniqlash va o'zgarishlarni topish kerak. Buning uchun turli fizik-kimyoviy usullar qo'llaniladi. Bunday tekshiruvlarda spektroskopik kolorometrik, elektron paramagnit rezonans usullari ishlatiladi.

Fotokimyoviy reaksiyalar. Fotokimyoviy reaksiyalar yorug'lik nuri yoki ultrabinafsha nurlar ta'sirida yuzaga keladigan kimyoviy jarayonlarga aytiladi.

Fotokimyoviy reaksiyalar asosida molekulalar yoki atomlar tomonidan yorug'lik kvanti yutilishidan kelib chiqadigan jarayonlar tushuniladi. Barcha fotokimyoviy jarayonlarda ikkita holat kuzatiladi. Avvalo birlamchi jarayonlar, ular moddaning yorug'lik kvanti yutishiga bog'liq ekan. Ikkilamchi jarayon sodir bo'lishi uchun, yoritish shart emas. Shuning uchun ham keyingi jarayon qorong'ida boruvchi reaksiyalar ham deyiladi.

Fotokimyoviy jarayonlar asosida shulalanish (lyuminessent) tahlil usuli ishlab chiqilgan. Sifat tahlilda shulalanish yorqinligi hisobga olinadi. Miqdoriy tahlilda shulalanish ravshanligi tekshirilayotgan moddaning konsentratsiyasi bilan bog'lanadi. Fotokimyoviy reaksiyalar tufayli fotosintez amalga oshadi.

5.6. Kataliz. Katalitik reaksiyalar

Kimyoviy reaksiyalarning tezligi faqatgina konsentratsiya va haroratning ortishi bilan emas, balki katalizator qo'shilishi bilan ham ortadi.

Kimyoviy reaksiyaning tezligini oshirib, o'zi reaksiya mahsulotlari tarkibiga kirmaydigan moddalar katalizatorlar deyiladi.

Katalizator ishtirokida reaksiya tezligining ortishi kataliz deyiladi. Kataliz uch xil bo'ladi: 1) gomogen, 2) geterogen, 3) fermentativ.

Gomogen katalizda katalizator va reaksiyaga kirishuvchi moddalar bitta fazada (gaz yoki suyuq) bo'ladi. Masalan:

$$CH_3COOH(s) + C_2H_5OH(s) \xleftrightarrow{H_2SO_4(s)} CH_3COOC_2H_5(s) + H_2O$$

Kislota, asos, tuzlar (ayniqsa d-elementlar –Cr, Mn, Fe, Co, Ni) eritmalari ishtirokida bo'ladigan reaksiyalar gomogen katalizga misol bo'ladi. Gomogen katalizga vodorod peroksidini $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ishtirokida suv va kislorodga parchalanishi ham kiradi. Gomogen katalizga kompleks hosil bo'lishi, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari, gidrogenlash, sulfirlash, kislota va asoslarning o'zaro ta'siri va boshqa juda ko'p reaksiyalar kiradi.

Faqat gazlar ishtirokida amalga oshadigan reaksiyalar ham gomogen kataliz hisoblanadi:

$$2SO_2(g)+O_2(g) \xleftrightarrow{NO(g)} 2SO_3(g)$$

Geterogen katalizda katalizator va reaksiyaga kirishuvchi moddalar turli xil fazalarda bo'ladi. Masalan:

$$N_2(g)+3H_2(g) \xleftrightarrow{Fe(q)} 2NH_3(g)$$

$$2H_2O_2(s) \xrightarrow{Fe(q)} 2H_2O(s)+O_2(g)$$

Katalitik reaksiyalar tabiatda ko'p uchraydi. Sanoatda nitrat, sulfat kislotalarni ishlab chiqarish, ammiakning olinishi, ko'plab dori moddalarning olinishi katalizator ishlatish orqali amalga oshadi. Katalizatorlar sifatida Mn(IV), Ni, Co, Fe, $AlCl_3$, $ZnCl_2$,TiO_2 va boshqalar ishlatiladi.

Fermentlar biologik katalizatorlar bo'lib, organizmda modda almashinuvida sodir bo'ladigan turli reaksiyalarni boshqarib turadi. Fermentlar reaksiyaning borish sharoitiga, ya'ni harorat, bosim, eritma muhiti (pH)ning ta'siriga juda sezgirdir. Kishi organizmida fermentlar ishtirokida 10000 dan ortiq turli biokimyoviy reaksiyalar sodir bo'ladi. Organizmda saxarozaning oksidlanishi fermentlar ishtirokida million marta tezlashadi. Hozirgi vaqtda pepsin, tripsin, ribonukleaza, ureaza kabi ko'plab fermentlar kristall holda ajratib olingan.

Katalizator ta'sirining mohiyati shundaki, u faollanish energiyasini kamaytiradi, natijada reaksiya tezligi keskin ortadi. Masalan A va B moddalar orasidagi reaksiya tezligi kichik, chunki faollanish energiyasi (Ea) katta. Agar katalizator ishlatilsa, u reaksiyaga kirishuvchi moddalardan birortasi bilan oraliq birikma hosil qilsa, reaksiyalarning faollanish energiyalari kamayib, shu sababli reaksiya tezlashadi. Bu jarayonlarni quyidagicha tasvirlash mumkin:

1. $\mathbf{A + B \rightarrow [\ A...B\ ] \rightarrow AB}$

Faollashgan kompleks

2. $\mathbf{A + K \rightarrow [\ A...K\ ] \rightarrow AK + B \rightarrow [\ AK...B\ ] \rightarrow AB + K}$

faollashgan kompleks — oraliq mahsulot — faollashgan kompleks

Katalizatorning kimyoviy reaksiya tezligiga ta'siri vodorod yodidning hosil bo'lish jarayonida, ayniqsa yaqqol namoyon bo'ladi:

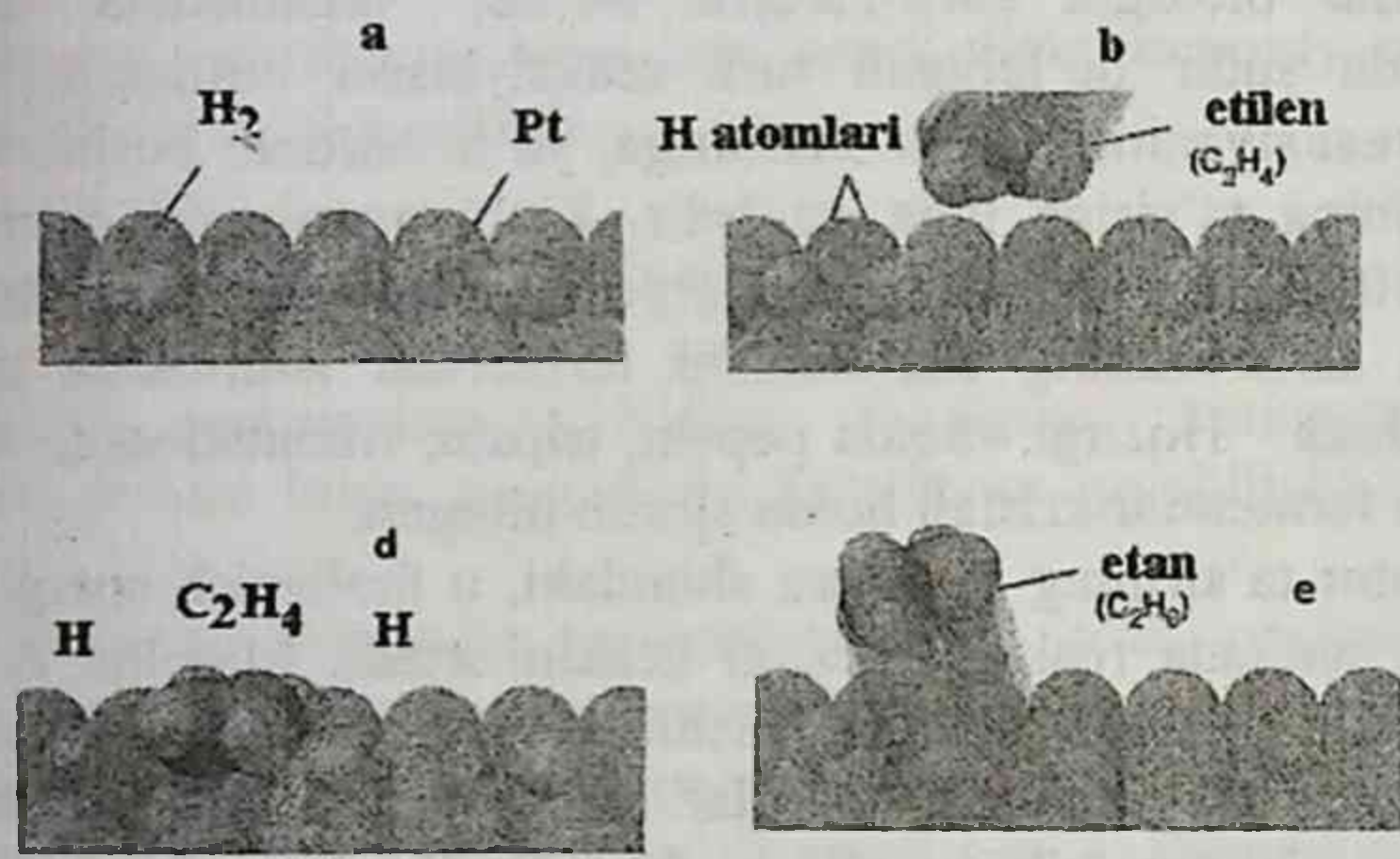
$$\mathbf{H_2+I_2= 2HI}$$

Agar reaksiya katalizatorsiz olib borilsa, E_a=168 kJ/mol, shu reaksiyada katalizator(Au) ishlatilsa reaksiyaning faollanish energiyasi E_a=105 kJ/mol, agar shu jarayonda katalizator platina ishlatilsa E_a=59 kJ/mol. Ikkala holda ham katalizator ishtirokida reaksiyaning faollanish

energiyasi kamayishi, demak, faol molekulalarning soni ko'p va reaksiya tezroq sodir bo'lishi kuzatiladi.

Katalizator reaksiyaning issiqlik effektini o'zgartirmaydi. To'g'ri va teskari reaksiyalarni bir xilda tezlashtirib, kimyoviy muvozanat hosil bo'lishini jadallashtiradi.

Katalizatorni reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan oraliq mahsulot hosil qilishi 5.3-rasmda aniq ifoda etilgan[4]. Platina vodorodni o'z sathiga adsorbsiya qilib (a), uni bog'lab turgan atomlarni bo'shashtiradi. Reaksiyaga kirishuvchi etilen tobora vodorodga yaqinlashadi (b) va vodordni biriktirib ola boshlaydi (d). So'ngra etilen molekulasi vodorodni to'la biriktirib katalizator sathidan uzoqlashadi(e).



5.3-rasm. Katalizatorning metall sirtida oraliq modda hosil qilib (a, b) keyin mahsulotga o'tishi (d, e).

Abdulla Sultonovich Sultonov (1913-1983). U organik reaksiyalarning katalizi sohasidagi yirik olimdir. A.S.Sultonov rahbarligida aluminiy-rux-molibden katalizatorlari yaratilgan va ishlab chiqarishga joriy etilgan. Uning furfurolni qaytarish, uglevodorodlar tarkibidagi oltingugurtni yo'qotish, furan birikmalarini polimerlash, kauchukni vulkanlash katalizatorlarini yaratish va boshqa ishlarining amaliy ahamiyati katta hisoblanadi. Olim mamlakatimizda organik kataliz sohasida yirik maktab yaratgan. Toshkentdagi O'zbekiston kimyo-

[4] Silberberg Martin S., Prinsciples of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed. Piblished McGraw Hill, New York, 2013. P.532.

farmasevtika ilmiy tekshirish instituti akademik A.S.Sultonov nomiga qo'yilgan.

5.7. Kimyoviy muvozanat

Qaytar va qaytmas reaksiyalar. Barcha kimyoviy reaksiyalarni ikkiga: qaytar va qaytmas reaksiyalarga bo'lish mumkin. Faqat bir yo'nalishda boradigan reaksiyalar qaytmas reaksiyalar deyiladi. Reaksiya natijasida ko'p miqdorda issiqlik ajralib chiqsa, gaz modda, cho'kma yoki oz dissotsialanadigan moddalar hosil bo'lsa, bunday reaksiyalar amalda qaytmas bo'ladi:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + Q$$

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow$$

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

$$NaOH + HNO_3 = NaNO_3 + H_2O$$

Bir vaqtning o'zida ikki qarama-qarshi yo'nalishda boradigan reaksiyalar qaytar reaksiyalar deyiladi. Misol:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$$

Reaksiya boshlangan paytda to'g'ri reaksiyaning tezligi katta, teskari reaksiyaning tezligi kichik bo'ladi. Vaqt o'tishi bilan to'g'ri reaksiyaning tezligi kamayib teskari reaksiyaning tezligi ortib boradi. Ma'lum vaqtdan so'ng har ikkala reaksiya tezliklari tenglashadi:

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

$$V_1 = K_1 \cdot [A]^a [B]^b; \qquad V_2 = K_2 \cdot [C]^c [D]^d; \qquad V_1 = V_2$$

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

[A], [B], [C], [D] – reaksiyaning muvozanat konsentratsiyalari; a, b, d, e - reaksiya tenglamasining stexeometrik koeffitsiyentlari; K – kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasi bo'lib, u haroratga bog'liq bo'lgan kattalik.

To'g'ri va teskari reaksiyalar tezliklari tenglashgan holat kimyoviy muvozanat deyiladi. Moddalarning muvozanat vaqtidagi konsentratsiyalari muvozanat konsentratsiyasi deyiladi. Yuqoridagi ammiak hosil bo'lishi reaksiyasi uchun to'g'ri va teskari reaksiyalar:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow NH_3$$

$$V_1 = K_1 \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3; \qquad V_2 = K_2 \cdot [NH_3]^2; \qquad K = K_1 / K_2$$

Muvozanat holatida reaksiya mahsulotlari konsentratsiyalari ko'paytmasining dastlabki moddalar konsentratsiyalari ko'-

paytmasiga nisbati doimiy son bo'lib, muvozanat konstantasi deyiladi.

Muvozanat konstantasi moddalarning tabiatiga, haroratga bog'liq bo'lib, konsentratsiyaga, bosimga va katalizatorga bog'liq emas.

Geterogen reaksiyalarda qattiq moddalar konsentratsiyasi muvozanat konstantasi ifodasiga kirmaydi:

$$3Fe(q)+4H_2O(g) \leftrightarrow Fe_3O_4(q)+4H_2(g)$$

$$K=\frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4}$$

Kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantasi (gaz moddalar uchun) asosida izobarik izotermik potensial hisoblanishi mumkin:

$$\Delta G^o=-RT\ln K_p$$

Jarayonda suyuqliklar yoki eritmalar ishtirok etsa: $H_2+I_2=2HI$

To'g'ri reaksiya uchun

$$V_1=K_1[H_2][I_2];\quad V_2=K_2[HI]^2;$$

$$K_c=\frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}.\quad K_c=K_pRT$$

Ko'rinib turibdiki, ΔG^o qiymati kichik bo'lishi uchun K katta qiymatga ega bo'lishi kerak. Demak, muvozanat jarayonida mahsulotlarning muvozanat konsentratsiyalari ko'p bo'lsa izobar-izotermik potensial kichik qiymatga ega bo'ladi. ΔG^o ning musbat qiymatlariga muvozanat holatining dastlabki moddalarning konsentratsiyalari yuqori bo'lgan holati mos keladi. Muvozanat konstantasi haroratga bog'langan. Endotermik jarayonlarda haroratni ortishi muvozanat konstantasi qiymati ortishiga olib keladi. Ekzotermik jarayonlarda harorat ortsa muvozanat konstantasi kamayadi.

Le-Shatele prinsipi. Muvozanatda turgan sistemaga biror bir tashqi ta'sir ko'rsatilsa, muvozanat buziladi va ma'lum vaqtdan so'ng yangi muvozanat qaror topadi. Bu jarayon muvozanatning siljishi deyiladi.

Muvozanatni qay tarafga siljishini **Le-Shatele** prinsipi aniqlab beradi: **muvozanatda turgan sistemaga biron-bir tashqi ta'sir ko'rsatilsa, muvozanat shu ta'sirni kamaytiruvchi reaksiyaning borishi tarafiga siljiydi.**

Masalan:

$$N_2+3H_2=2NH_3 \qquad \Delta H<0$$

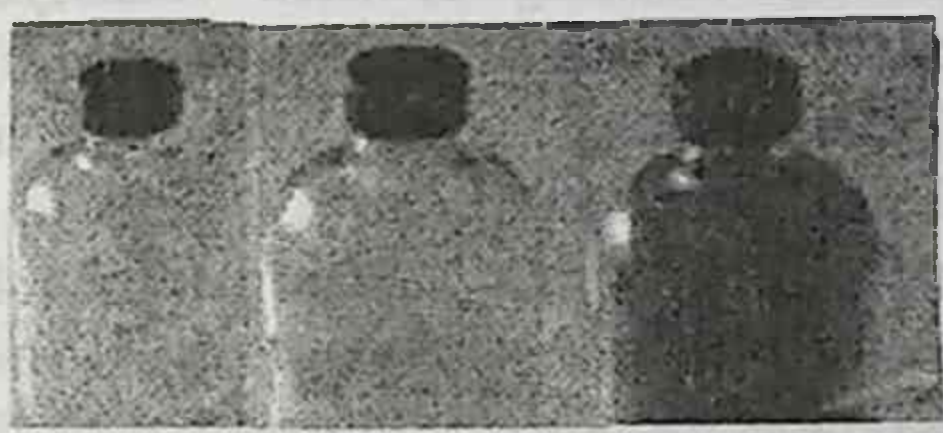
Ushbu reaksiyada azot, vodorod konsentratsiyalarining oshishi hamda ammiak konsentratsiyasini kamayishi muvozanatni o'ngga, ammiak hosil bo'lishi tarafga, siljishiga olib keladi. Aksincha azot yoki

vodorod konsentratsiyasini kamaytirish hamda ammiak konsentratsiyasini oshirish muvozanatni chap tarafga siljitadi.

Harorat oshganda muvozanat endotermik reaksiyaning borishi tarafga, ya'ni ammiakning parchalanishi tarafga siljiydi.

Bosim oshganda esa, muvozanat gaz modda molekulalari soni kamayadigan tarafga, ya'ni ammiak hosil bo'lishi tarafiga siljiydi.

Ayniqsa haroratni ta'siri azot (IV) oksidi va dimeri orasida yaqqol amalga oshadi. Harorat ortishi bilan idishdagi gazning rangi qo'ng'ir rangga o'tishi NO_2 hosil bo'lishini, harorat pasayganda esa jarayon N_2O_4- dimer hosil bo'lish tarafiga qarab surulishini ko'rsatadi (5.4-rasm). Katalizator kimyoviy muvozanatni siljitmaydi, jarayonni tezlashtiradi, faqat muvozanat holatiga yetib kelishni osonlashtiradi.



5.4-rasm. Harorat ta'sirida azot (IV) oksidi dimerini azot (IV) oksidga aylanishi.

5.8. Kimyoviy reaksiyalarning mexanizmi

Ta'sirlashuvchi moddalarning tabiatiga va sharoitga ko'ra kimyoviy reaksiyalarda **atomlar, molekulalar, radikallar va ionlar** ishtirok etadi.

Erkin radikallar molekulalarning parchalanishidan hosil bo'lgan qismlardan iborat bo'ladi. Masalan, ·OH (H_2O molekulasining qismi), ·NH_2 (NH_3 molekulasining qismi), ·HS (H_2S dan hosil bo'lgan), erkin radikallarga erkin atomlar ham kiradi. Bunday reaksiyalar radikal mexanizm asosida sodir bo'ladi. Erkin radikallarning reaksion qobiliyati juda yuqori, shuningdek ular ishtirok etadigan reaksiyalarning aktivlanish energiyasi kichik (0-40 kJ/mol).

Erkin radikallar hosil bo'lishi qizdirish, yoritish, yadroviy nurlanish, mexanik ta'sirlar hamda elektr razryadlari ta'siri natijasida yuzaga keladi.

Ionlar ishtirokida ketadigan reaksiyalarning aktivlanish energiyasi 0-80 kJ/mol ni tashkil etadi. Ionli mexanizm bo'yicha boradigan reaksiyalar ham ancha tez boradi.

Molekulalar ishtirokida ketadigan reaksiyalarning faollanish energiyasi juda yuqori bo'ladi. Masalan, HJ hosil bo'lish reaksiyasining aktivlanish energiyasi 150 kJ/mol ga teng. Bunday reaksiyalar molekular mexanizm asosida boradi.

Farmatsiyadagi ahamiyati. Dorivor moddalarni sanoatda ishlab chiqarish uchun unda ketayotgan jarayonlarning kinetikasi va mexanizmini yaxshi bilish zarur. O'simliklar, hayvonlar hamda tirik organizmda ketayotgan jarayonlarda barcha organik moddalar juda tez oksidlanishi kerak. Lekin aslida oksidlanish jarayonlari ancha sekin boradi. Bu jarayonlarda oxirgi oksidlanish mahsuloti bo'lsa suv va CO_2 hisoblanadi. Barcha dori moddalarning ta'siri organizmda ketadigan reaksiyalarga bog'liqdir. Dori moddalarining saqlanishi ularni eskirishiga olib keladi. Ularning eskirish reaksiyalarini bilish dori moddalarining saqlanish muddatini baholashga imkon yaratadi.

Kimyoviy va farmatsevtik texnologiya jarayonlarini tushunish hamda boshqarishni bilish uchun kimyoviy kinetika qonunlari va shu jarayonda ketayotgan reaksiyalarning mexanizmini bilish katta ahamiyat kasb etadi. Kimyoviy reaksiyalar tezligi orqali mahsulotlar unumi, kimyoviy asbob- uskunalar va jarayonning samaradorligi to'g'risida fikr yuritish mumkin.

Kimyoviy reaksiyalarning kinetikasini o'rganish farmatsiyada katta rol o'ynaydi. Ko'p dori moddalarning ta'siri organizmda ketayotgan reaksiyalarga chambarchas bog'langan. Dori moddalarning saqlanish muddatini baholash, organizmga dori moddalar kiritilishida yuzaga keladigan nojo'ya ta'sirlar, ularining organizmdagi keyingi taqdiri, kimyoviy reaksiyalar tezligini aniqlash orqali baholanadi.

Organizmdagi turli kimyoviy -jarayonlarni mo'tadillash uchun ko'pdan-ko'p ferment dori-darmonlar ishlab chiqilgan. Oshqozon-ichak tizimi kasalliklarida pepsin, pankreatin buyuriladi. Kuygan, yiringli yaralarni davolashda protolotik fermentlar ishlatiladi. Qon tomirlarining turli kasalliklarini (tromboz) davolashda plazmin, tripsin, ximiotripsin kabi ferment preparatlari samarali ta'sir etadi. Bunday ferment preparatlari ta'siri organizmdagi turli jarayonlarga katalitik ta'sirga asoslangan.

5.9. Kimyoviy jarayonlarning sodir bo'lish shartlari

Kimyoviy moddalarning reaksion qobiliyatiga **harorat, yorug'lik, radiatsiya, bosim, mexanik kuchlar va boshqalar ta'sir** etadi.

Kimyoviy reaksiyalarning borishiga haroratning ta'siri batafsil ko'rib chiqildi.

Ko'zga ko'rinadigan yorug'lik **nurining, shuningdek infra-qizil, ultra-binafsha nurlarning** turli moddalarga ta'sir etib kimyoviy jarayonlarni yuzaga keltirishi moddalarning parchalanib ionlar, molekulalar va radikallar hosil bo'lishi bilan bog'liq. Vodorod xloridning hosil bo'lishi, yonish, oksidlanish, zanjir reaksiyalari fotokimyoviy jarayonlarda katta ahamiyatga ega. Fotografiya, fotosezgir elementlar, polimer moddalar, yangi kimyoviy materiallar fotokimyoviy jarayonlarning amaliy ahamiyati yuqoriligini ko'rsatadi.

Oxirgi paytlarda **lazer nuri** ta'sirida kimyoviy jarayonlarni yuzaga keltirish ancha keng o'rganilmoqda. Ma'lum to'lqin uzunligiga ega bo'lgan yorug'lik nuri kimyoviy reaksiyalarga tanlab ta'sir etadi va faqat ma'lum yo'nalishdagi kimyoviy reaksiyalarning borishiga sababchi bo'ladi. Lazerlarning qattiq moddalarga ta'siri natijasida harorat birdaniga ko'tariladi va bu jarayon yuqori kuchga ega bo'lgan nurlanishda plazma hosil bo'lishiga olib keladi. Lazer nurlanishi moddaning yuqori haroratdagi jarayonlarini o'rganishga imkon beradi. Lazer nurlanishi tufayli grafitdan olmos olingan. Grafit va vodoroddan uglevodorodlar sintez qilingan. Bu nurlanish moddalarning xossalari, strukturasini tekshirish, so'nggi paytlarda tibbiy jarrohlikda ham keng ko'lamda qo'llanilmoqda.

Kimyoviy moddalarga nur ta'sirida bo'ladigan o'zgarishlarni radiatsion kimyo o'rganadi. Ayniqsa, bu jarayonlar atom texnikasida, yuqori molekular moddalar olish, kimyo sanoatida keng qo'llaniladi.

Mexanik ta'sirlar natijasida kimyoviy jarayonlarni yuzaga keltirish ham oxirgi paytlarda keng qo'llanilmoqda. Mexanik ta'sirlar tufayli maydalash, kukunlash jarayonlarida kimyoviy bog'larning uzulishi va yangi xil molekulalar hosil bo'lishi kuzatiladi. Mexanokimyoviy sintez polimerlar olinishi va organik sintezda katta amaliy ahamiyatga ega.

Juda **yuqori bosim ta'sirida** ham kimyoviy jarayonlar yuzaga kelib, grafitning olmosga aylanishi, borazonning hosil bo'lishi juda yuqori bosimda amalga oshadi.

Oxirgi paytlarda turli portlovchi moddalarning **portlash paytida yuzaga keladigan bosim** kuchining kimyoviy moddalarga ta'siri keng ko'lamda o'rganilmoqda. Ana shunday bosim kuchi bir xil moddalarni parchalab tashlasa, ikkinchi moddalarni bir-biriga biriktiradi. Bunday sintez oddiy moddalarni olishda, organik moddalar sintezi va polimerlar olishda qo'l kelmoqda.

Hozirgi paytda olimlar portlash paytidagi kuchli to'lqinlardan foydalanib suvni vodorod va kislorodga parchalashga hamda olingan aralashmani yondirib ichki yonar dvigatellarni yurgizishga muvaffaq bo'ldilar. Bosim kuchi ta'sirida kauchuk rezinaga, aminokislotalar oqsillarga aylanishi kuzatilgan. Bu jarayon yuqori haroratda metallurgiyada ishlatilmoqda.

Turli kimyoviy jarayonlarni fizik usullar bilan amalga oshirish va bunday kimyoviy jarayonlarni boshqarishning samarali usullarini ishlab chiqish bo'yicha ilmiy izlanishlar keng ko'lamda olib borilmoqda.

5 - bobga tegishli savol va masalalar

1. Quyidagi reaksiyalar tezligi ifodasini yozing:

a) $N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{(g)}$

b) $C_{(grafit)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$

d) $3Fe_{(k)} + 4H_2O_{(g)} = Fe_3O_{4(k)} + 4H_{2(g)}$

e) $CuO_{(k)} + CO_{(g)} = Cu_{(k)} + CO_{2(g)}$

f) $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)}$

2. Quyidagi reaksiyaning tezlik konstantasi $8{,}9 \cdot 10^{-2}$ ga teng. Agar azot (II) oksidning konsentratsiyasi 0,3 mol/l bo'lsa, kislorodning konsentratsiyasi qancha bo'lganda reaksiyaning tezligi $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol/l·s bo'ladi?

$2NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{2(g)}$ (J: 0,15 mol/1).

3. Reaksiyaning tezlik konstantasi 508°C da 0,16 ga teng.

$H_{2(g)} + J_{2(g)} = 2HJ_{(g)}$

H_2 va J_2 ning boshlang'ich konsentratsiyalari mos ravishda 0,08 mol/1 va 0,04 mol/1 bo'lsa, yodning konsentratsiyasi 20% ga kamaygandagi reaksiyaning tezligini hisoblang. (J: $3{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol/l·s).

4. Reaksiyaning boshlang'ich konsentratsiyalar: NO – 0,6 mol, Cl_2 – 0,4 mol/1 bo'lsa, reaksiyaga 70% Cl_2 kirishgandagi reaksiya tezligi boshlang'ich reaksiya tezligiga nisbatan qanday o'zgaradi?

$2NO_{(g)} + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl_{(g)}$ (J: 750 marta kamayadi).

5. $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2Cl_2(g) + 2H_2O_{(g)}$

reaksiya boshlangandan keyin ma'lum vaqt o'tgach, moddalarning konsentratsiyasi: HCl – 2 mol/1, O_2 – 1 mol/1, Cl_2 –1,6 mol/1 bo'lgan bo'lsa, HCl va O_2 ning boshlang'ich konsentratsiyalarini hisoblang. (J: [HCl] = 5,2; $[O_2]$ = 1,8 mol/1).

6. Ushbu reaksiyada bosimni 3 barobar oshirsak, reaksiya tezligi qanday o'zgaradi? $CaO_{(k)} + CO_{2(g)} = CaCO_{3(k)}$ (J: 3 marta oshadi).

7. Berk idishda borayotgan quyidagi reaksiyada boshlang'ich moddalar konsentratsiyasi 2 barobar kamayganda, bosim qanday o'zgaradi?

$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} = NH_4Cl_{(k)}$.

8. Quyidagi reaksiyaning tezligini 125 marta oshirish uchun bosimni necha marta oshirish kerak?

$2NO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2NOCl_{(g)}$

9. Agar haroratni 45°C oshirganimizda reaksiya tezligi 360 barobar oshgan bo'lsa, reaksiya tezligining harorat koeffitsiyentini hisoblang. (J: $\gamma = 3,7$).

10. 20°C da ikkita reaksiya bir xil tezlikda bormoqda. 1–reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti – 2, ikkinchisiniki – 3 bo'lsa, qanday haroratda 2–reaksiyaning tezligi 1–sinikidan 2 barobar ortiq bo'ladi? (J:37°C).

11. Reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti 2,4 ga teng bo'lsa, haroratni necha gradusga oshirganda reaksiya tezligi 150 marta oshadi? (J:57°C).

12. Quyidagi reaksiyada vodorod, azot va ammiakning boshlang'ich konsentratsiyalari mos ravishda 2,0; 4,0 va 0,02 mol/l

$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \sim 2NH_{3(g)}$

Muvozanat qaror topganda vodorodning konsentratsiyasi 30% kamaygan bo'lsa, muvozanat konstantasini hisoblang. (J: $K= 1,69x10^{-2}$).

13. Sig'imi 4 l bo'lgan idishda quyidagi reaksiya sodir bo'lmoqda:

$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \leftrightarrow 2HCl_{(g)}$

Agar vodorod va xlorning boshlang'ich massalari mos ravishda 0,4 g va 7,1 g bo'lsa hamda muvozanat qaror topganda 10% vodorod reaksiyaga kirishganligi ma'lum bo'lsa, reaksiyaning muvozanat konstantasini hisoblang.(J: $K= 1,1 \times 10^{-1}$).

10. Quyidagi reaksiyaning tezlik konstantasi 2,38 ga teng.

$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$

Agar 3 litr 0,5 M etilatsetat va 2 litr 1 M NaOH eritmalarini aralashtirsak, reaksiyaning boshlang'ich momentidagi tezligini hisoblang.(J: 0,29 mol /l·s).

15. Agar reaksiyaning 45^0C va 22^0C dagi tezligi mos ravishda $8,4x10^{-2}$ mol/l·s va $9,1x10^{-3}$ mol/l·s bo'lsa, reaksiya tezligining harorat koeffitsiyentini hisoblang. (J: $\gamma = 2,6$).

16. Quyidagi reaksiyada: $CO_{2(g)}+H_{2(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$

a) hajmni oshirganda;b) suv bug'ini kondensatsiyaga uchratganda muvozanat qay tarafga siljiydi?

17. NO_2 ning quyidagi reaksiyaga binoan parchalanishini qanday kamaytirish mumkin? $2NO_{2(g)} \leftrightarrow 2NO_{(g)} + O_2(g)$; $\Delta H > 0$.

18. Muvozanat holatida turgan sistemada:

$2NO_{2(g)} + O_{3(g)} \leftrightarrow N_2O_5 + O_{2(g)}$

a) NO_2 konsentratsiyasini oshirsak;

b) O_3 konsentratsiyasini oshirsak;

d) N_2O_5 konsentratsiyasini kamaytirsak;

e) O_2 konsentratsiyasini oshirsak, qolgan moddalarning konsentratsiyasi qanday o'zgaradi?

6-bob. D.I.MENDELEYEVNING DAVRIY QONUNI VA ELEMENTLAR DAVRIY SISTEMASI

Elementlarni birinchi marta sinflashga bo'lgan urinish fransuz olimi **A.Lavuazye** va **Ya. Bersilius** tomonidan amalga oshirilgan. Ular barcha elementlarni metall va metallmaslarga bo'lgan edilar.

Nemis kimyogari **Y.Debereyner** elementlarni o'xshash kimyoviy xossalariga ko'ra birlashtirib elementlarning "triadalarini" hosil qildi.

1857-yilda ingliz **U.Odling** va fransuz **E.B.Shankurtua** elementlarning atom massalari ortib borishi bilan ularning kimyoviy xossalari o'zgarishida davriylik borligini payqadilar. O'tgan asrning 60-yillarida 64 ta kimyoviy elementlar ma'lum bo'lib, ular qatoriga oltin, kumush, temir, mis, oltingugurt va boshqalar kirgan edi. Keyinchalik azot, kislorod, vodorod va boshqa elementlar ochildi.

1864-yilda **D.Nyulendes** "oktavalar" qonunini ochishga muvaffaq bo'ldi. Bu qonunga ko'ra har bir yettita elementdan keyin elementlarning xossalari qaytarilishi kuzatildi. **D.Nyulendes** elmentlarning eng asosiy kattaligi sifatida ularning ekvivalent massalarini oldi. U o'sha paytda ma'lum bo'lgan 64 ta elementni yettidan qilib sakkizta guruhga bo'lib chiqdi. U ba'zan bir katakka ikkita elementni joylashtirib, hali yangi elementlar ham ochilishini hisobga olmadi.

L.Meyer e'lon qilgan jadvalida o'sha paytda ma'lum bo'lgan 64 ta elementdan 44 tasini joylashtirib, ularni atom massasi ortib borishi va vodorodga nisbatan yuqori valentligi ortishiga ko'ra jadvalga qo'yib chiqdi. 1868-yilda **L.Meyer** davrlar ham ko'rsatilgan yarim uzun ko'rinishda elementlar jadvalini chop etdi. Bu jadvalga vodorod, bor, indiy, uran va ko'pgina boshqa elementlar kiritilmagan edi. Bu jadvalda 12 ta elementning joylanishi noto'g'ri ko'rsatilgan bo'lib, bir davrda vodorod va geliyning joylanishi mutlaqo hisobga olinmagan edi.

1869-yilda rus kimyogari **D.I.Mendeleyev** elementlarning eng asosiy kattaligi sifatida ularning atom massasi deb hisobladi. U elementlarning bir-biriga o'xshamaydigan tabiiy guruhlarini taqqoslab, atom massasini o'zgarishiga qarab elementlar xossalarini davriy ravishda o'zgarishini aniqladi. Shularga asoslangan holda **D.I. Mendeleyev** elementlar davriy qonunini quyidagicha ta'rifladi:

Kimyoviy elementlar va ular hosil qilgan oddiy va murakkab moddalarning xossalari shu elementning atom massasiga davriy ravishda bog'liqdir.

Boshqalardan farqli ravishda **D.I.Mendeleyev** galogenlar, ishqoriy metallar, ishqoriy-yer metallarining atom massalarini o'zgarishini ko'rsatib, elementlarni va ularning birikmalari xossalarini davriy ravishda o'zgarishiga alohida e'tibor berdi. Bu qonun asosida u elementlar atom massasini ortib borishiga asoslanib davriy jadval yaratdi.

1871-yilda **D.I.Mendeleyev** davriy sistemadagi 17 elementni davriy jadvaldagi o'rnini atom massalari ortib borish tartibidan boshqacha bo'lsa ham o'zgartirdi. Keyinchalik bu tuzatishlar to'g'ri ekanligi ma'lum bo'ldi. Davriy qonun va elementlar davriy jadvaliga asoslangan holda **D.I.Mendeleyev** oltita element hali ochilishi mumkinligini ko'ra bildi, ularga bo'sh joy qoldirdi hamda ularning xossalarini tasniflab berdi. Shu orada uchta element – skandiy, galliy va germaniy ochildi. Keyinchalik bo'lsa, qolgan elementlar ham (texnisiy, reniy va polloniy) kashf etildi. Davriy qonun asosida keyinchalik yana 20 ta yangi elementlar ochilib, kimyo fanining jadal rivojlanishiga turtki bo'ldi.

Davriy qonun va davriy sistema atom tuzilishini jadal rivojlanishiga, atom tuzilish nazariyasi esa davriy qonunni yanada chuqur ma'noga ega bo'lishiga sabab bo'ldi. Keyinchalik elementlarning tartib raqami ham chuqur ma'noga ega ekanligi va u elementlarning atom yadrosi zaryadini hamda atomdagi elektronlar sonini ko'rsatishi ma'lum bo'ldi.

Hozirgi vaqtda D.I.Mendeleyevning elementlar davriy qonuni quyidagicha ta'riflanadi: **"Elementlarning xossalari, birikmalarining shakli va xossalari ularning atom yadrolari zaryadiga davriy ravishda bog'liqdir".**

D.I.Mendeleyevning kimyoviy elementlarning davriy qonuni va davriy sistemasi kmyo fani rivojlanishida juda katta ahamiyatga ega.

6.1. Davriy sistemaning tuzilishi

Elementlar davriy sistemasi davriy qonunning grafik tasviridir. Hozirgi paytda elementlar davriy sistemasida 118 ta element keltirilgan.

D.I.Mendeleyevning 1869-yilda taklif etgan uzun shakldagi jadvalda davrlar bir qatorga joylashgan edi. 1870-yilda D.I.Mendeleyev

davriy sistemaning ikkinchi xili qisqacha shaklni e'lon qildi. Bu sistemada davrlar qatorlarga, guruhlar bo'lsa asosiy va qo'shimcha guruhlarga bo'lingan.

Hozirgi paytda davriy sistemaning 500 xili ma'lum bo'lib, ularning ichida eng ko'p qo'llanilayotgani D.I.Mendeleyev taklif etgan variantlar hisoblanadi. Qisqa shakldagi davriy sistemaning eng asosiy kamchiligi xossalari keskin farq qiladigan, asosiy va qo'shimcha guruh elementlarining bir guruhda joylashganligidir. Shuning uchun ham ba'zan davriy jadvalning uzun shakli ko'proq ishlatiladi. Ba'zan jadvaldagi lantanoidlar va aktinoidlar jadvalda alohida qatorga joylashtirilib, davriy sistema yarim uzun variantga aylantirilgan.

Davriy sistemada xossalari o'xshash elementlar guruhlarga bo'lingan. Elementlar davrlarga ham bo'lingan bo'lib, davrlar ishqoriy metallardan boshlanib tipik metallmaslar bilan tugallanadi. D.I.Mendeleyevning davriy jadvalida yettita davr bo'lib, faqat birinchi davrda ikkita element joylashtirilgan (vodorod va geliy). Qolgan davrlar ishqoriy metallardan boshlanib, inert gaz bilan tugallanadi. 2- va 3-davrlar kichik davrlar hisoblanadi va ularda 8 tadan element joylashgan. 4-, 5-, 6- davrlar bo'lsa katta davrlar deyiladi. 4- va 5- davrlarda 18 tadan element bor bo'lgan holda, 6-davrda 32 element joylashtirilgan. Oxirgi 7-davr tugallanmagan davr hisoblanib, bu davrda unda hozir 24 ta element keltirilgan. Bu davr tugallanishi uchun unga yana 10 ta element yetishmaydi.

6-davrdagi elementlar tarkibiga 14 ta element kiritilgan bo'lib, ular lantanoidlar deyiladi. Bu elementlar lantandan keyin keladigan elementlar, ular o'xshash kimyoviy xossalarga ega. Shunga o'xshash 7-davrga 14 element aktinoidlar kiritilgan. Bu elementlarning barcha xossalari aktiniyga o'xshaydi. Ba'zan aktinoidlarning xossalari lantanoidlarga ham o'xshab ketadi.

Elementlar davriy jadvalida vertikal joylashgan elementlar qatori kimyoviy xossalari o'xshash bo'lib, ular guruhlar deyiladi. Guruhlar asosiy(A) va qo'shimcha(B) guruhlarga bo'lingan. Davriy jadvalda guruhlar soni 18 ta. Bosh guruhcha elementlari kichik davrlardan, qo'shimcha guruh elementlari katta davrlardan boshlangan. Ko'pchilik bosh va qo'shimcha guruh elementlari orasida kimyoviy o'xshashlik va o'ziga xos tafovutlar uchraydi.

Barcha elementlar ichida vodorod o'ziga xos xossaga ega bo'lganligi tufayli u davriy jadvalda ham I guruhga ham 17-guruhga joylashtirilgan. Vodorod xossalari jihatidan metallarga ham o'xshab

ketadi, galogenlar bilan birikmalar hosil qiladi. Metallar bilan hosil qiladigan birikmalarda bo'lsa metallmaslarga o'xshaydi.

I va II s blok elementlari (18-guruhdagi geliy ham) s- elementlar, qolgan 13-18-guruh elementlari p-oila elementlari hisoblanadi. d-elementlar katta davrda joylashgan.

Litiydan ftorga qarab elementlarning metallik xossalari kamayib, metallmaslik xossalari ortib boradi. Nodir gazlar tipik metallmaslar bilan metallarni ajratuvchi chegara hisoblanadi. Birinchi davrdagina shunday qonuniyat kuzatilmaydi.

Davriy sistemaning hozirgi zamon shakli kimyoviy elementlarning elektron strukturasiga asoslanadi. Davrlar nomeri bosh kvant son qiymatiga mos keladi. Jadvaldagi bloklarda s-, p- energetik qavatlarning elektron to'lishi e'tiborga olinadi. Guruhlar nomeri tashqi qavatdagi valent elektronlar bilan bog'langan. IUPAC tavsiyasiga ko'ra nomerlash 1 dan 18 gacha belgilangan. S va d-elementlarda elektronlar 18 tagacha borishi, p- elementlarda esa tashqi qavatdagi elektronlar guruh nomerini 10 dan ayirib topish mumkin. d-blok elementlarida valent qavatdagi elektronlar n s va (n-1)d orbitallardagi elektronlardan tashkil topgan. Masalan, xromda d-5 va s-1, maksimal valenlik 6, skandiyda 1 ta d- va 2 s elektronlar hisobiga uch, p-blok elementlarida bo'lsa s-va p-elektronlar yig'indisi hisobga olinadi: oltingugurt uchun s-2 va p-4- umumiy olti valentli bo'ladi.

Katta davrlarda elementlarning xossalari kichik davrdagilardan ko'ra sust o'zgaradi.

6.2. Elementlar va birikmalar xossalaridagi davriylik

D.I.Mendeleyev elementlar davriy jadvalida davr boylab, chapdan o'ngga qarab elementlarning metallmaslik xossalari ortib boradi. Bosh guruhcha elementlarida bo'lsa yuqoridan pastga qarab elementlarning atom yadro zaryadi ortishi bilan metallik xossalari kuchayib boradi.

Elementlarning atom radiusi. Davriy jadvalda elementlarning atom radiusi davr bo'ylab chapdan o'ngga qarab kamayib keladi. Bosh guruhcha elementlari uchun guruhcha bo'ylab yuqoridan pastga qarab elementlarning atom radiusi ortib boradi. Shuni e'tiborga olish kerakki, metallarda ionlar radiusi ham yuqoridagi qonun bo'yicha o'zgaradi.

Ionlanish energiyasi (I). Atomdan bitta elektron uzib chiqarish uchun kerak bo'ladigan energiyaga ionlanish energiyasi deyiladi. Bu energiyaning miqdori elektron-Voltlarda (eV) o'lchanadi (1 eV 96,32

kJ/molga teng). Davrda ionlanish energiyasi chapdan o'ngga qarab ortib boradi. Guruhda yuqoridan pastga qarab ionlanish energiyasi kamayadi. Atom radiusi va ionlanish energiyasining o'zgarishi atomlarning kimyoviy xossalarini belgilaydi. Bu xossalarga qaytaruvchilik, oksidlovchilik va kislota-asos xossalari kiradi.

Elektronga moyillik energiyasi (E). Elektronga moyillik energiyasi deb, atomga bitta elektron biriktirganda ajraladigan energiyaga aytiladi (birligi eV). Elektronga moyillik energiyasining qiymati ionlanish energiyasiga o'xshash o'zgaradi. Odatda atom elektron biriktirsa anion holatiga o'tadi. Bunday xossa metallmaslarga tegishli. Metallmaslarda eng yuqori elektronga moyillik energiyasi qiymati nodir gazlarda kuzatiladi. Ularning orasida geliyning elektronga moyillik energiyasi eng yuqoridir.

Elektromanfiylik (X=I+E). L.Poling taklifiga ko'ra atomning o'ziga elektron tortish xususiyatiga elektromanfiylik deyiladi. Bosh guruhchalarda elementlarning elektromanfiyligi yuqoridan pastga qarab, davrlarda esa o'ngdan chapga qarab elektromanfiylik kamayib boradi. Elektromanfiylik kimyoviy bog'lanishni aniqlashda keng qo'llaniladi. Bu qiymatlar asosida elementlarning oksidlanish darajasi aniqlanadi.

Litiyning nisbiy elektromanfiyligi bir deb qabul qilingan. Ftorning nisbiy elektromanfiyligi 4,1 ga teng. Qolgan elementlarning elektromanfiyliklari shu qiymatlar orasida joylashgan.

Atomlarning oksidlovchilik-qaytaruvchilik xossalari. Element atomlarining oksidlovchilik-qaytaruvchilik xossalari atomlar yoki ionlar radiusi hamda atomlarning elektron tuzilishi bilan bog'liq. Odatda metallar qaytaruvchilardir. Metallmaslarda oksidlovchilik va qaytaruvchilik xossalari kuzatiladi. Ftor faqat oksidlovchi xossasiga ega.

Agar atom kichik radiusga ega bo'lsa, unga elektronlarning tortilishi oson va atomning oksidlovchilik xossasi kuchayadi. Shuning uchun ham galogenlar ichida ftor eng kuchli oksidlovchidir.

Metallarda esa atom radiusining kattalashganligi hisobiga elektronlarni berish osonlashadi va ularning qaytaruvchilik xossalari ortib boradi. Davrlar bo'yicha bo'lsa chapdan o'ngga qarab elementlarning qaytaruvchilik xossasi zaiflashadi.

Qo'shimcha guruh elementlarida bo'lsa, element atom radiusi ortgan sari yadro zaryadi ortib, qaytaruvchi xossalarning zaiflashishi yuz beradi. Bu holatda metallarning kimyoviy faolligi kamayadi.

Element atomlarining kislota-asos xossalari. Odatda tipik metallarning oksidlari asosli oksidlardir. Ular davrlarning boshlaridan

o'rin olgan. Davrlarning oxirida joylashgan metallmaslarning oksidlari kislotali oksidlar hisoblanadi. Davriy jadvaldagi ba'zi elementlarning oksidlari amfoter oksidlardir. Ularga **Al, Zn, Be, Sn, Pb, Ge** kabi metallarning oksidlari va ba'zi metallmaslarning oksidlari ham kiradi.

Agar element bir necha valentlikka ega bo'lganida past valentlikka ega bo'lgan element oksidlari asosli, o'rtachasi amfoter va yuqori valentlikka ega bo'lganda esa, kislotali xossasiga ega ekanligi kuzatiladi. Masalan, xrom birikmalarida shunday qonuniyatlar topilgan. CrO – asosli oksid, Cr_2O_3- amfoter va CrO_3 - kislotali oksiddir.

6.3. Davriy jadvaldagi qonuniyatlar

Davriy jadvaldagi elementlarning elektron tuzilishi asosida bir element atomidan ikkinchisiga o'tganda ba'zi o'xshash qonuniyatlar kuzatiladi.

Chala o'xshash elementlar. Bu xil elementlar elektron konfiguratsiyalari ba'zan kichik oksidlanish darajasi uchun o'xshash (**C, Si va Ge, Sn, Pb**) yoki yuqori oksidlanish darajasida bir xil elektron strukturali valent pog'onaga ega bo'ladi (**Si va Ti**).

To'la o'xshash elementlar. Bunday elementlar turli xil oksidlanish darajasida tashqi elektron pog'onalari bir xil tuzilishga ega. Bunday guruhlash V.B.Nekrasov tomonidan kiritilgan bo'lib, ularga 2 guruhda **Be, Mg,** 14 guruhda **C, Si,** ishqoriy-yer metallardan **Ca, Sr, Ba, Ra,** qo'shimcha guruh elementlaridan **Zn, Cd, Hg,** 14 guruh elementlaridan **Ge, Sn, Pb** va **Ti, Zr, Hf** lar kabi o'xshash elementlar kiradi.

Diagonal o'xshashlik. Bir guruhdagi element atomlarining xossalari keyingi davrdagi qo'shni guruhning xossalariga o'xshab ketadi. Masalan, II davrda joylashgan berilliy atomining xossalari III davrda joylashgan aluminiy xossalariga o'xshab ketadi. Diagonal o'xshashlik **Li^+— Mg^{2+}—Ga^{2+}—Sn^{2+}—Bi^{3+} va Be^{2+}—Al^{3+}—Ga^{2+}—Ge^{4+}—Sb^{5+}** qatorida yaqqol kuzatiladi.

Bunday o'xshahslik bir guruhdagi juft davr elementlari atomlarining xossalari o'zaro va toq davr elementlari atomlariga o'xshashdir. Fosfor va surma bir-biriga (ular toq davrda joylashgan), mishyak va vismut (toq davrda) atomlarining o'zaro o'xshashligi tufayli fosfor va mishyakda (mos ravishda toq va juft) o'xshashlik kuzatiladi.

Ichki davriylik. Bir davrning ichida element atomlarining ba'zi xossalarida ichki davriylik qonuniyati kuzatiladi. Bunday xossalar 2 va 3 davr elementlarining yadro zaryadi bilan ionlanish potensiali ortishida

o‘ziga xos maksimum va minimumlar yuzaga kelishi bilan amalga oshadi. Agar I davrda joylashgan elmentlarning litiydan neongacha qatori e’tiborga olinsa, berilliy va azotda atomlarning ionlanish potensiali maksimumga ega bo‘ladi. 2 davrda joylashgan magniy va fosforda ham ionlanish energiyasining yadro zaryadiga bog‘liqligida ana shunday maksimumlar aniqlangan. Ikkala guruhdagi bor, kislorod, aluminiy va oltingugurtda bo‘lsa, bu qiymatlar kichiklashib minimum qiymatga ega bo‘lib qolgan. Bu qonuniyatlar tashqi elektron pog‘onadagi elektronlar bilan yadro orasidagi tortishish kuchini ichki elektron pog‘onadagi elektronlar zaiflashtirishi bilan tushuntiriladi.

Ikkilamchi davriylik. Bunday qonuniyat asosiy guruhcha elementlarida (s- va p- elementlarda) kuzatilgani uchun uni vertikal davriylik ham deyiladi. Ikkilamchi davriylik yuzaga kelishi d- va f- pog‘onachalarning elektronlar bilan to‘lib, yadro zaryadining to‘silishi tufayli valent elektronlarning yadroga tortilishining zaiflashishi hisoblanadi. Bu ta’sir tufayli atom radiusi, ionlanish potensiali, elektronga moyillik energiyasi va atomlarning elektromanfiyliklari o‘zgaradi. Yuqoridagi sababga ko‘ra faqat 14-guruhda emas, boshqa guruh elementlarida ham o‘xshashlik ko‘rinadi. Masalan, litiyning xossalari magniyga, berilliy aluminiyga, titan niobiyga, vanadiy esa molibdenga o‘xshash xossalarga ega.

7-bob. ATOM TUZILISHI

Fanga uzoq vaqt "atomlar bo'linmasdir" degan fikr hukm surgan. Atomlar mayda qismlarga bo'linmaydi deb hisoblangan. Ayni element boshqa elementlarga aylanmaydi deb qaralgan.

Lekin XIX asr boshlarida ingliz fizigi **Dj. Tomson** atomning eng kichik bo'lagi elektronni topdi. Elektron atomning eng kichik zarrachasi bo'lib, u manfiy zaryadga ega, massasi 9,1095 10^{-28} g ga teng. Uning massasi vodorod atomining massasidan 1843 marta kichik. Elektronning zaryadi -1.

Elektronlar manfiy zaryadlangan atomlar esa elektroneytral. Demak, atomlarda musbat zaryadlangan zarrachalar ham bor. Atomlar yana ham kichik zarrachalardan iborat ekanligi radioaktivlik hodisasi ochilgandan so'ng aniqlandi. Radioaktivlik hodisasi **1896-yil fransuz olimi Anri Bekkerel** tomonidan ochildi. U uran va uning birikmalarini ko'zga ko'rinmas nurlar tarqatishini aniqladi.

Hozirgi paytda uch xil radioaktiv nurlar borligi aniqlangan. Bular α-, β- va γ- nurlardir. Bu nurlar magnit maydoni ta'sirida 3 qismga ajraladi.

α– nurlar magnit maydonida manfiy plastinkaga qarab og'adi, demak, ular musbat zaryadlangan. Har qaysi α - zarracha geliy atomlaridan 2 ta elektron yo'qolishidan hosil bo'lishi aniqlangan. Shuning uchun ularning zaryadi +2 atom massa geliyning atom massasiga tengdir.

α – zarrachalar havodagi elektronlarni biriktirib geliy atomlariga aylanadi.

β – nurlar elektronlar oqimidan iboratdir. Ular magnit maydonida musbat qutbga qarab og'adi va ularning harakat tezligi 200000 km| sek ni tashkil etadi.

γ – nurlar qisqa elektromagnit to'lqinlaridan iborat. Ular zaryadga ega emas. Radioaktiv bo'linish o'z -o'zidan katta miqdorda energiya chiqishi bilan boradi.

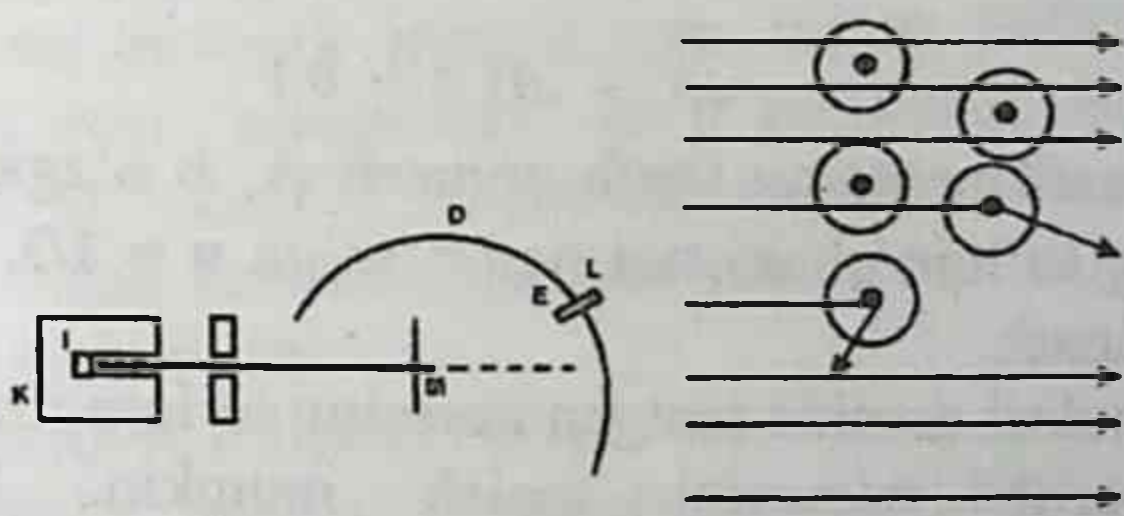
7.1. Atomning yadroviy tuzilishi

Birinchi marta atom tuzilishi to'g'risidagi nazariya 1903-yil ingliz olimi **Tomson** tomonidan yaratildi. Bu nazariya ion-elektron yoki statik nazariya deyiladi.

Tomson nazariyasiga ko'ra atom musbat zaryadlangan doira bo'lib, bu zaryadning ichida doimo elektronlar tebranib turadi. Ana shu atomning musbat zaryadlangan qismi atomning butun qismini egallab turadi.

Lekin 1911-yilda ingliz fizigi **Ernest Rezerford** dinamik yoki atom tuzilishini yadroviy nazariyasini yaratdi.

Agar nur manbasi (K) dan tirqish (L) orqali α-zarrachalar yuborilsa, ular to'g'riga o'tib, E ekranda chaqnashini yuzaga keltiradi. Rezerford yupqa metall plastinkadan (M) α- zarrachalarni o'tishini o'rgandi, bunda α-zarrachalarni bir qismini o'z-o'zidan ma'lum burchakka og'ishini topdi (7.1-rasm). Bu hodisa α- zarrachalarni tarqalishi hodisasi sifatida dunyoga mashhur. Bunday jarayonni **Tomson** nazariyasi yordamida tushuntirib bo'lmaydi. Chunki o'rtada musbat zaryadni to'planishigina plastinkaga tushayotgan musbat zarrachalarning yo'nalishini o'zgartirishga qodir. Shu tufayli Tomson nazariyasidan voz kechishga to'g'ri keldi.



7.1-rasm. α- zarrachalarning yupqa metall pardadan o'tishi.
7.2-rasm. α- zarrachalarning metalldan o'tishida og'ishi.

Agar qalinligi yuz ming atomlar tutgan juda yupqa metall pardadan α- zarrachalar o'tkazilsa, nur manbasidan chiqqan α-zarrachalar asosan yupqa pardadan o'tib ketadi. Bu rux sulfid bilan qoplangan ekranda chaqnash ro'y berganligi uchun tirqishda ko'rinadi. Lekin kamdan-kam α-zarrachalar o'z yo'nalishini o'zgartirishi aniqlandi. Ana shu tajribalarga ko'ra Rezerford atomning markazida yadro turadi, shu

sababli α-zarrachalarning og'ishi sodir bo'ladi degan xulosaga keldi (7.2-rasm).

E.Rezerford α-zarrachalarning og'ishini tushuntirish uchun atomning planetar modelini yaratdi.

Bu nazariyaga ko'ra atom juda kichik o'lchamga ega bo'lgan yadroga ega. Yadroda atomning butun massasi toplangan. Yadro atrofida manfiy zaryadlangan elektronlar aylanadi. Markazdan qochma kuchlar elektronlarning yadroga tortilishiga qarshilik ko'rsatadi.

Atomning o'lchami 10^{-11} m, yadroning o'lchami bo'lsa 10^{-16} m atrofida. Ko'rinib turibdiki, yadro atomga nisbatan 100000 marta kichik. Shuning uchun ham α-zarrachalar yupqa metall plastinkadagi yadrolar orasidagi masofadan o'tib ketadi va u o'z yo'nalishini o'zgartirmaydi. Agar α-zarrachalar yadrolarning yaqinidan o'tsa, ular og'adi. α-zarrachalar yadrolar mavjudligini isbot etibgina qolmay, balki ularning zaryadini ham aniqlashga imkon beradi. Elementlarning davriy jadvaldagi tartib nomeri yadrodagi protonlar sonini hamda yadro atrofida aylanuvchi elektronlar sonini ko'rsatadi.

1913-yil Rezerfordning o'quvchisi **ingliz olimi Mozli** rentgen nurlarining spektrini tekshirib, element tartib nomeri bilan rentgen nurlarini to'lqin uzunliklari orasida quyidagi bog'lanish borligini aniqladi:

$$\sqrt{\nu} = A(z - b)$$

Bu yerda **z** elementning tartib nomeri; **A**, **b** o'zgarmas sonlar; ν-rentgen nurining to'lqin chastotasi, uni o'rniga $\nu = 1/\lambda$ nurning to'lqin uzunligi ham olinadi.

Mozli formulasi asosida rentgen nurining to'lqin uzunligini o'lchab elementning tartib nomerini topish mumkin. Mozli qonuni D.I.Mendeleyev elementlarni davriy jadvalga to'g'ri joylashtirganini ko'rsatadi. Rentgen nurlari spektrini o'rganish asosida Z=72 Re elementi ochilgan. Mozli qonuniga ko'ra elementning tartib nomeri bu oddiy nomerlash emas, balki atomning musbat zaryadini qiymatini ko'rsatar ekan, atomning asosiy xossalari uning yadro zaryadiga bog'liqdir.

Masalan, $_{11}Na^{23}$ natriy atomida elektronlar 11 va protonlar 11. Protonlar va neytronlar bir zarracha nuklonlarning ikki holatini ko'rsatadi.

Protonning massasi 1,0073 u.b. ga teng bo'lib, uning zaryadi +1 ga teng. Neytronning massasi 1,0087 u.b. ga teng, uning zaryadi nolga teng.

Neytron ochilgandan so'ng **1932 y. D.I.Ivanenko va Geyzenberg** yadro tuzilishini proton–neytron nazariyasini yaratdilar. Bu nazariyaga ko'ra yadroda protonlar va neytronlar turadi:

$N = A - Z$

N – atomdagi neytronlar soni. A – elementning atom massasi. Z – elementning tartib nomeri.

Be atomining α zarrachalar bilan ta'sirini o'rganib, 1932 -yilda ingliz fizigi Dj. Chedvik zaryadsiz zarrachalarni aniqladi va ularga neytron nomini berdi ($_0^1n$).

Yadrodagi protonlar va neytronlarni ushlab turuvchi kuchlar yadro kuchlari deyiladi. Ular juda qisqa masofada ta'sir etadi (10^{-16} m).

Yadroda protonlar neytronlarga aylanishi yoki teskari jarayon sodir bo'lishi mumkin.

$$_0^1n = {}_1^1P + {}_{-1}^0e \quad {}_1^1P = {}_0^1n + {}_{+1}^0e$$

$_{-1}^0e$ va $_{+1}^0e$ elektron va pozitron

7.2. Izotoplar, izobarlar va izotonlar

Yadro zaryadi bir xil, lekin atom massasi turlicha bo'lgan atomlar to'plami izotoplar deyiladi. Bu zarrachalar tarkibida neytronlar soni har xil bo'ladi.

$_{17}Cl^{35}$, $_{17}Cl^{37}$

$_{12}Mg^{24}$, $_{12}Mg^{25}$, $_{12}Mg^{26}$

Kimyoviy va biologik jarayonlarda izotop indikatorlar (nishonlangan atomlar) yoki "mechenniy" ko'p ishlatiladi. Bunday indikator atomlar sifatida O^{18} va C^{13} ishlatilishi mumkin. Masalan, fotosintez hodisasidagi kislorod suvdan olinadimi yoki CO_2 dan, isbotlash uchun O^{18}izotopi(O^*) ishlatilgan:

$$6CO_2^* + 6H_2O = C_6H_{12}O_6^* + 6O_2$$

Radiokimyoviy usullar farmatsevtik tahlilda ko'p qo'llaniladi. Farmakopiyadagi radioaktiv preparatlarning sifatini baholash uchun β- yoki γ- zarrachalarning konsentratsiyasi spektrometrlar yordamida o'lchanadi.

Har xil sondagi protonlar va neytronlarga, lekin bir xil sondagi nuklonlarga (atom massasiga) ega bo'lgan zarrachalar izobarlar deyiladi.

$_{19}K^{40}$(18 p, 21 n); $_{20}Ca^{40}$ (20p, 20n); $_{18}Ar$(18p, 22n)

Bir xil sondagi neytronlarga ega bo'lgan zarrachalar izotonlar deyiladi.

$_{54}Xe$ (54p, 82n); $_{55}Rb^{137}$ (55p, 82 n); $_{56}Xe^{138}$ (57p, 82n).

Turli tog‘ jinslari, minerallar va organik tabiatga ega bo‘lgan moddalarning yoshini aniqlashda izotoplardan foydalaniladigan bir necha usullar mavjud. Bu usullarga qo‘rg‘oshin, geliy, uglerod izotoplaridan foydalanish kiradi. Uglerodning C^{14} izotopi yarim yemirilish davri 5710 yilni tashkil etadi. Bu izotop atmosferada turli kosmik nurlanishlar natijasida hosil bo‘lib, organizm uni o‘zlashtiradi. Organizm halok bo‘lganidan so‘ng uning konsentratsiyasi kamaya boshlaydi. Atmosferadagi uglerod konsentratsiyasi va topilmadagi uglerod konsentratsiyasini solishtirib organik topilma yoshini aniqlash mumkin bo‘ladi.

7.3. Yadro reaksiyalari

Atom yadrolarida bo‘ladigan o‘zgarishlar va yadrolarda ketadigan reaksiyalarni yadro kimyosi o‘rganadi. Yadro reaksiyalarida atomning yadrosida protonlar va neytronlarning qayta taqsimlanishi natijasida yangi kimyoviy elementlar hosil bo‘ladi.

Hozirgi paytda yadro reaksiyalari yordamida davriy jadvaldagi deyarli har qanday elementning radioaktiv izotoplarini olish mumkin. Atomning yadrosiga neytronlar, protonlar, deytronlar, α- zarrachalar yoki boshqa element yadrolarini ta’sir etish natijasida yadro reaksiyalari amalga oshiriladi. Yadro reaksiyalari amalga oshishi uchun ta’sir etuvchi zarrachalar juda katta energiya va tezlikka ega bo‘lishi kerak. Atomning yadrosi biror bir zarrachani biriktirganda va yangi yadro hosil bo‘lganda uning yashash davri 10^{-7} sek. atrofida bo‘ladi. Bu yangi yadro o‘z navbatida atrofga elementar zarrachalar tarqatib, yangi va yengilroq yadroga aylanishi yoki biror kimyoviy elementni hosil qilishi mumkin.

Yadro reaksiyalari birinchi marta 1919-yilda E.Rezerford tomonidan amalga oshirilgan. U $_7{}^{14}N$ elementini geliy bilan ta’sirlashtirib $_8{}^{17}O$ elementini sintez qilgan edi:

$$_7{}^{14}N + {}_2{}^4\alpha \rightarrow {}_1{}^1H + {}_8{}^{17}O \text{ yoki } {}_7{}^{14}N(\alpha, {}_1{}^1H){}_8{}^{17}O$$

Og‘ir metallarning atomlarini oliy quvvatli shiddatkor zarrachalar oqimi bilan ta’sir etish orqali qator yangi elementlar kashf etilgan. Agar uran tezlashtirilgan neytronlar bilan bombardimon qilinsa, 93-element neptuniy hosil bo‘ladi. Bu yerda ketma-ket bir necha yadro reaksiyasi sodir bo‘ladi. 1939- yilda issiq neytronlar ta’sirida uran yadrosining bo‘linish reaksiyasi amalga oshirilgan:

$$_{92}{}^{235}U + {}_0{}^1n \rightarrow {}_{36}{}^{92}Kr + {}_{56}{}^{141}Ba + 2{}_0{}^1n$$

Og'ir yadrolarni o'z-o'zidan ikkiga bo'linishi (ba'zan uch yoki to'rtga) ikki xil yangi yadrolar paydo bo'lishiga olib keladi. Yadrolarning bo'linishi nihoyatda katta energiya chiqishi bilan amalga oshadi. Yuqoridagi reaksiyada 200 MeV energiya ajraladi. Bu energiya qiymati $19{,}2 \cdot 10^9$ kJ/mol ga teng yoki bu energiya qiymati 2 million kg yuqori sifatli tosh ko'mir yonganida chiqadigan energiyaga teng.

Yadro reaksiyalarida bir sarflangan neytrondan yadro reaksiyasida ikki yoki uchta yangi neytronlar hosil bo'lib, ular o'z navbatida zanjir reaksiyasini yuzaga kelishiga sababchi bo'ladi. Bunda juda kuchli portlash sodir bo'lib, atom bombasining ta'siri ana shu holatga asoslangan. Uran va plutoniyning boshqariladigan yadro reaksiyalarini amalga oshirish asosida yadro reaktorlari ishlaydi.

Yangi energiya manbalarini izlash bo'yicha boshqariladigan termoyadro reaksiyalari ham juda katta amaliy ahamiyatga ega.Termoyadro reaksiyalari juda yuqori haroratda 10^7 K da boradi. Bu reksiyada vodorod yadrosidan geliy yadrosining sintezi kuzatilib:

$$\mathbf{4\,{}_1^1H \rightarrow {}_2^4He + 2{}_+\beta}$$

Termoyadro reaksiyalarida ham juda katta energiya ajralib chiqadi, uni qiymati 1 g vodorodga nisbatan 6,87 MeV yoki 644 million kJ/mol qiymatga ega.

Bu qiymat yuqori sifatli toshko'mir yonganda chiqadigan energiyadan 15 million marta ko'pdir.

Yadro reaksiyalari asosida olingan birinchi kimyoviy element texnisiy hisoblanadi. Uni olish uchun molibdenga deytronlar ta'sir ettirilgan:

$$\mathbf{{}_{42}^{98}Mo + {}_1^2H \rightarrow {}_{43}^{92}Tc + {}_0^1n} \quad \textbf{yoki} \quad \mathbf{{}_{42}^{98}Mo\,(D,n)\,{}_{43}^{99}Tc}$$

Keyinchalik 85- element astat, 61- element prometiy, 87- element fransiy ham olingan.

Transuran elementlarini olish uchun yadro reaksiyalarida neytronlar, α-zarrachalar, deytronlar yuqori energiyali holatda ko'p zaryadli ionlar bilan ta'sirlashtiriladi. Yadro reaktorlarida neytronlarni ta'sir ettirish orqali barcha transuran elementlarining izotoplarini olish mumkin. Ana shu usullarda 100- element fermiygacha bo'lgan transuran elementlar izotoplari olingan. Kelajakda yangi elementlar sintezi barqaror og'ir elementlar izotoplarini olish yo'nalishida amalga oshirilsa kerak.

Radioaktiv preparatlar ko'p kasalliklarni davolashda va kasallik sabablarini aniqlashda keng qo'llanishga ega. Ular bilan ishlashni yaxshi bilmaslik bemorni hamda texnik xizmat ko'rsatuvchilarning hayotiga

xavf soladi. Radiopreparatlar sifatida H^3 , C^{11}, C^{14}, O^{15}, P^{30}, P^{32}, K^{43}, Fe^{52}, Fe^{55}, Co^{57}, Co^{58}, I^{126}, Hg^{203} izotoplar hozirgi paytda keng ko'lamda ishlatiladi. Radio izotoplarning chinligi va ulardagi qo'shimchalarni aniqlash farmatsevtik tahlilning dolzarb masalalardan biridir. Bu preparatlarning miqdoriy aniqlash uchun yadro spektrometriya va radiometriya usullari ishlatiladi.

Saraton kasalligidagi xavfli o'smalar borligini aniqlash uchun, o'smalardagi to'qimalarning radioaktiv elementlarni yutib qolish xossasidan foydalaniladi. Masalan, xavfli o'smalarni aniqlashda nishonlangan fosfor -32 izotopi bo'lgan natriy fosfati ishlatiladi. Agar yod-31 bo'lgan natriy yodid qo'llanilganda qalqonsimon bezdagi kasalliklarni tahlil qilishda foydalaniladi.

Tibbiyot amaliyotida radioaktiv izotoplar turli xavfli o'smalarni davolashda qo'llanilish holatlari mavjud. Xronik leykozni davolashda, nishonlangan fosfor-32 izotopi, rux-65 va oltin-198 nuklidlari va natriy fosfati buyriladi.

Tajribalar asosida radioaktiv nurlanish saraton kasalligida xavfli o'samalardagi to'qimalarning rivojlanishini sekinlashtirishi va hatto to'qimalarni parchalashi ma'lum. Shuning uchun ham radioaktiv kobalt-60 izotopi tarqatadigan γ- nurlar bilan saraton kasalliklarini davolashda ishlatiladi. Bu izotop tez parchalangani uchun ham uni organizmga kiritiladi.

Biologik, biokimyoviy va tibbiy tekshiruvlarda mis-64, kumush-110 va oltin-198 radionuklidlari organizmdagi moddalar almashinuvi jarayonlarini o'rganish uchun radioaktiv indikator sifatida ishlatiladi.

7.4. Atomlar spektri

Atomning yadroviy tuzilishi modda tuzilishini bilishda muhim ahamiyatga ega hisoblanadi. **Rezerford nazariyasi ikki qarama-qarshilikka ega:**

– bu nazariya atomning barqarorligini tushuntura olmadi. Musbat zaryadlangan yadro atrofida aylanayotgan elektron elektromagnit to'lqinlarini tarqata borib, o'z energiyasini yo'qota borishi buning natijasida elektron borgan sari yadroga yaqinlasha boradi. U hamma energiyani yo'qotgandan so'ng yadroga qulashi kerak. Ammo atomlar cheksiz uzoq vaqt barqaror va buzilmasdan tura oladi.

– atomning Rezerford bo'yicha tuzilishi atom spektrlari to'g'risida noto'g'ri xulosalar chiqarishga olib keladi. Yadro atrofida aylanayotgan

elektron yadroga yaqinlashib o'zining harakat tezligini doim o'zgartirib borishi kerak. Elektron tarqatayotgan nurning to'lqin chastotasi uning aylanish chastotasiga bog'liq va uzluksiz o'zgarib borishi kerak. Demak, atomlar tomonidan tarqatilayotgan nur uzluksiz spektrga ega bo'ladi.

Shunday qilib, Rezerford nazariyasi atomlarning **barqarorligi va atomlar spektrini uzlukli tabiatini** tushuntirib bera olmadi.

Ma'lumki qattiq modda yoki suyuqlik tomonidan tarqatilgan nur uzluksiz tabiatga ega. Cho'g'lantirilgan gazlar va bug'larning spektri aniq to'lqin uzunligiga ega bo'ladi, bular qora chiziq bilan bir-biridan ajralgan bo'ladi. Masalan, kaliyning atom spektrida uchta chiziq bor (2 qizil va 1 binafsha). Bunday spektrlar chiziqli spektrlar deyiladi va ular har bir element uchun xarakterli bo'ladi.

7.5. Nurning kvant nazariyasi

Nemis fizigi **Maks Plank 1920-yilda** qizdirilgan qattiq moddalarning nur chiqarish xossasini, moddalar tomonidan nur chiqarilishi va yutilishi uzuq-uzuq, ya'ni diskret holda sodir bo'ladi deb baholadi.

Bunday holda nur energiyasi(E) nur chastotasi(ν) bilan quyidagicha bog'langan:

$$E = h \cdot \nu$$

Bu formula Plank formulasi deyiladi. **h**–proporsionallik koeffitsiyenti yoki Plank doimiysi uning qiymati **-6,626 10^{-34} J•Sek.**

1905-yilda Albert Eynshteyn fotoelektrik effektini o'rganish jarayonida elektromagnit to'lqinlari (nuri) kvantlar holida, nurlanish bu fotonlar holatida tarqalishini aniqladi. Bundan yorug'lik to'lqinlari zarrachalar oqimi degan muhim xulosaga keldi. Fotonlarning energiyasi Plank formulasi orqali aniqlanadi. Nurning kvant nazariyasidan fotonlar bo'linmaydi degan xulosa chiqadi. Ular fotografik qog'ozda iz qoldiradi va zarra xossasini namoyon etadi. Foton korpuskulyar va to'lqin xossasiga ega bo'lib, bu holat yorug'lik nurining interferensiyalanishi va difraksiyalanishida o'z aksini topadi. Demak, fotonga ham korpuskulyar ham to'lqin xossasi tegishlidir.

Elektron qavatlarning Bor nazariyasi bo'yicha tuzilishi. Daniyalik fizik Nils Bor o'z nazariyasida atomning yadro modelidan, nurlanishning kvant nazariyasi va nurlanishning uzluksizlik tabiatini hisobga olgan holda quyidagi xulosani chiqardi.

Atomdagi elektronlarning energiyasi uzluksiz o'zgarishi mumkin emas, ularning energiyasi uzlukli o'zgaradi.

Shuning uchun atomda har qanday energetik holatlarda elektronlar bo'lmasdan, faqat "ruxsat etilgan" energetik holatlarda bo'ladi. Atomdagi elektronlarning energetik holatlari kvantlangan. Bir "ruxsat etilgan" orbitaldan ikkinchisiga sakrash bilan o'tiladi.

Bor nazariyasi quyidagi postulatlardan iborat:

1. Elektronlar yadro atrofida har qanday orbitalar bilan emas, ma'lum aylanma orbitalar bilan aylanadi. Bu orbitalar "ruxsat etilgan" orbitalar deyiladi.

2. "Ruxsat etilgan" orbitalar bo'yicha harakatlanishda elektronlar nur tarqatmaydi.

3. Elektronlar bir "ruxsat etilgan" orbitaldan ikkinchisiga o'tishida nur tarqatadi. Bu elektromagnit kvanti energiyasi atomning oxirgi holatdan boshlang'ich holatga o'tgandagi energiyalari farqidan topiladi.

$$h \cdot \nu = E_2 - E_1$$

E_2 va E_1 atomdagi turli energetik holatlardagi energiyalar farqi.

Bor nazariyasini ko'p yutuqlari bilan bir qatorda o'ziga xos kamchiliklari ham mavjud edi. Masalan bir "ruxsat etilgan" orbitaldan ikkinchisiga o'tishda qayerda bo'ladi. Shuningdek, Bor nazariyasi hatto vodorod spektrini ravshanlik sababini ham tushuntirib bera olmadi.

7.6. Kvant mexanikasining nazariy asoslari

1924-yilda fransuz fizigi de- Broyl korpuskulyar to'lqin dualizmi nafaqat fotonlar uchun, balki elektron uchun ham o'rinli degan fikrni ilgari surdi. Ma'lum massa va tezlikka ega elektron uchun u quyidagi formulani taklif etdi.

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot V}$$

m –elektronning massasi va v – harakat tezligi.

Mikrojismlarning ikki yoqlama xossalarini 1927-yilda **Verner Geyzenberg** tomonidan ta'riflangan noaniqlik prinsipi tushuntiradi.

Mikrojismlarning tezligi (yoki impulsi p=m•v) va fazoviy holatini (koordinatlarini) bir paytni o'zida aniqlash mumkin emas.

Bu noaniqlik prinsipi quyidagi formulaga ega:

$$\Delta q \Delta v \geq h/m$$

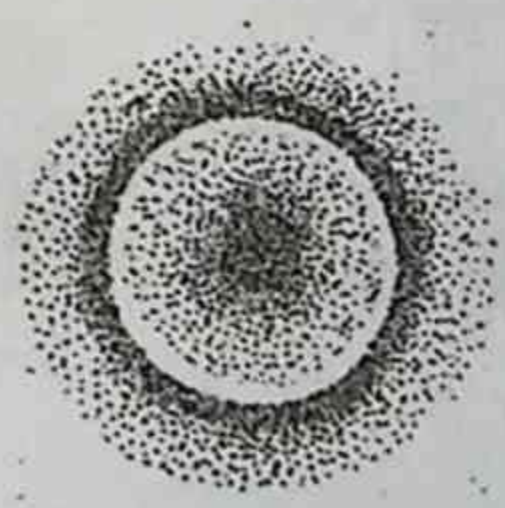
Holat noaniqligi (Δq) va tezlik noaniqligi ko'paytmasi h/m dan kichik bo'lishi mumkin emas. Noaniqlik prinsipi mikrojismlar uchun butunlay boshqacha qonunlar qo'llanishini ko'rsatadi.

7.7. Elektron bulut

Kvant mexanikasida elektronning atomdagi holati elektron bulut orqali ko'rsatiladi. Bunday bulut yadro atrofidagi elektron bulut zichligiga to'g'ri proporsional bo'ladi. Atomdagi elektronning harakati to'lqin tabiatiga ega bo'lgani uchun, kvant mexanikasida u to'lqin funksiyasi bilan tavsiflanadi. Bu to'lqin funksiyasi elektronga tegishli fazoviy koordinatalarini ko'rsatadi. To'lqin funksiyasining qiymati $\psi=f(x,y,z)$ ga teng, bu yerda x,y,z koordinata nuqtalari u fazoda ma'lum vaqt davomida o'zgaradi. **Born talqiniga** ko'ra cheksiz kichik hajmda zarraning mavjud bo'lish ehtimolligi to'lqin funrsiyasining kvadratiga (ψ^2) proporsionaldir. ψ^2 qiymati katta bo'lganida zarrachalarning topish ehtimoli yuqoridir, ayni paytda ψ^2 nol bo'lgan holatda mikrozarra mavjud emasdir.

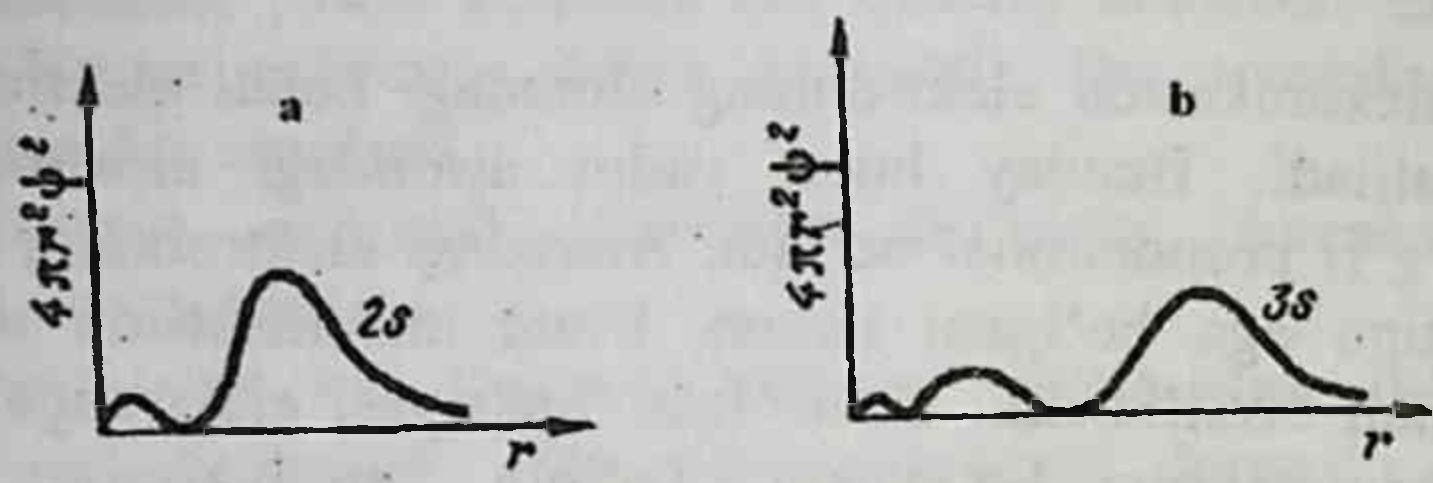
To'lqin funksiyasini kvadrati (ψ^2) atomlararo fazoda elektronning bo'lish ehtimolligini ko'rsatadi.

Yadro atrofida 90% elektronning bo'lish ehtimoli bo'lgan fazo orbital (7.3-rasm) deyiladi. Atomdagi elektronni bo'lish ehtimolligini hisoblash va uni energiyasi bilan bog'lanishni topish ancha murakkab vazifa bo'lib u Shredinger tenglamasi orqali yechiladi. Yadro atrofidagi elektron bulut zichligi ularning radial taqsimlanish egriligi orqali ham topilishi mumkin. Elektron shar radiusi ichida bo'lish ehtimoli ($4\pi r^2dr$) ψ^2 ga teng. 2 s (7.4-rasm) va 3 s(7.5-rasm) elektronlar uchun ularning radial taqsimlanishi ko'rsatilgan.

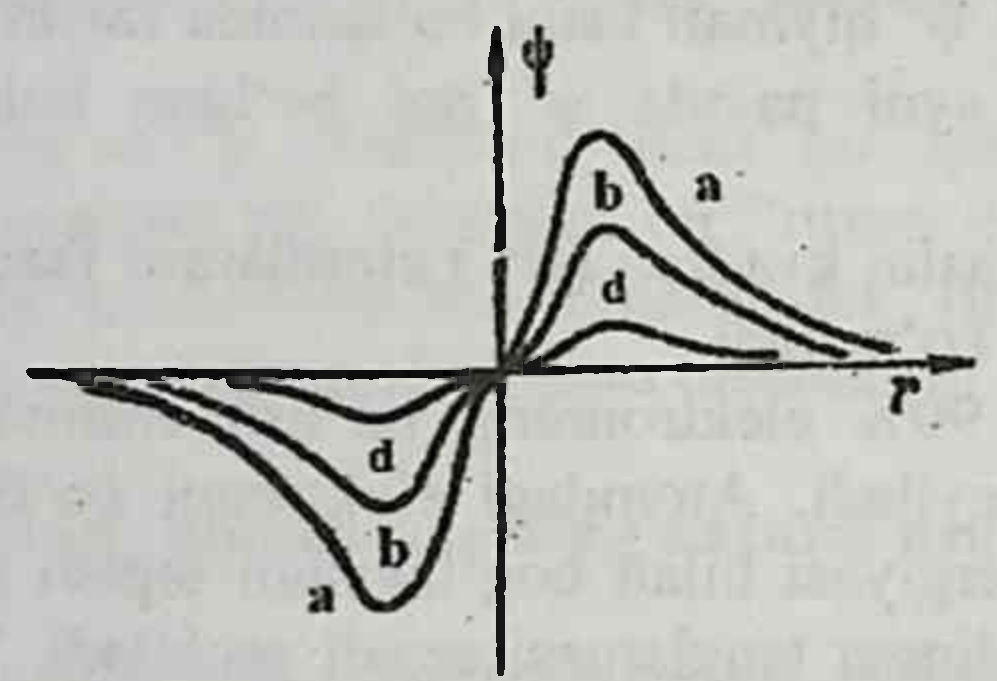


7.3-rasm. 2 s elektronga tegishli elektron bulut.

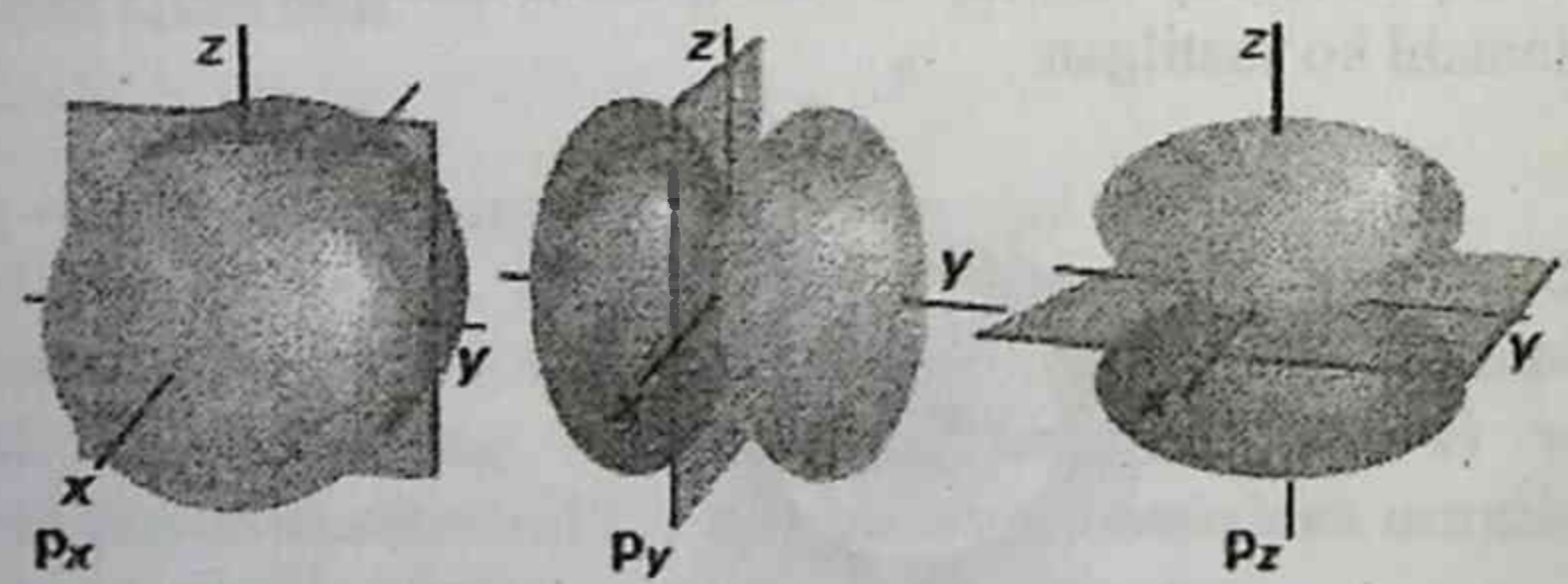
2p- elektronning to'lqin funksiyasi 7.5-rasmda ko'rsatilgan (uchta p- holat uchun a,b va d). 2- p elektronning radial taqsimlanish egriligi 7.6-rasmda yaqqol ko'rinib turibdi. 7.7-7.8-rasmlarda d- va f- elektronlarning fazoviy shakli berilgan.



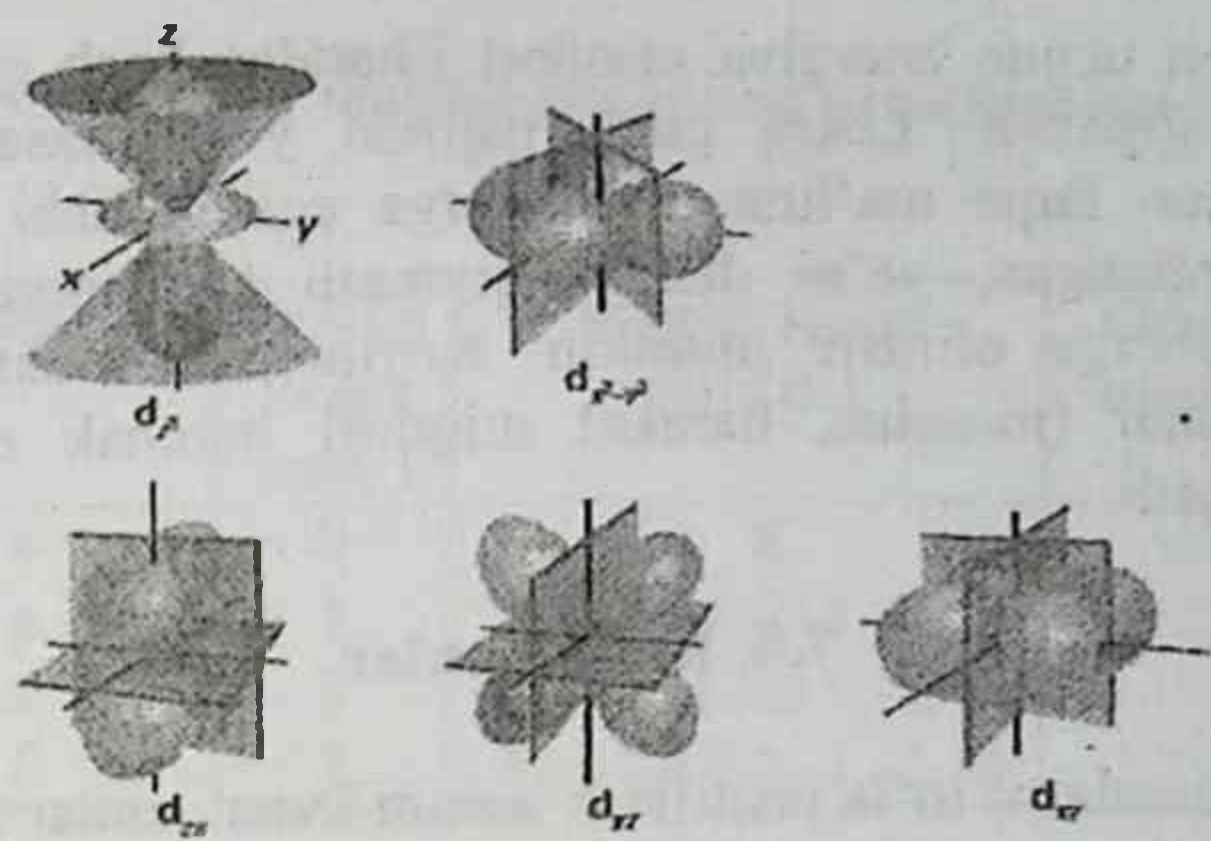
7.4-rasm. 2s- va 3s-elektronlarning radial taqsimlanish grafigi.



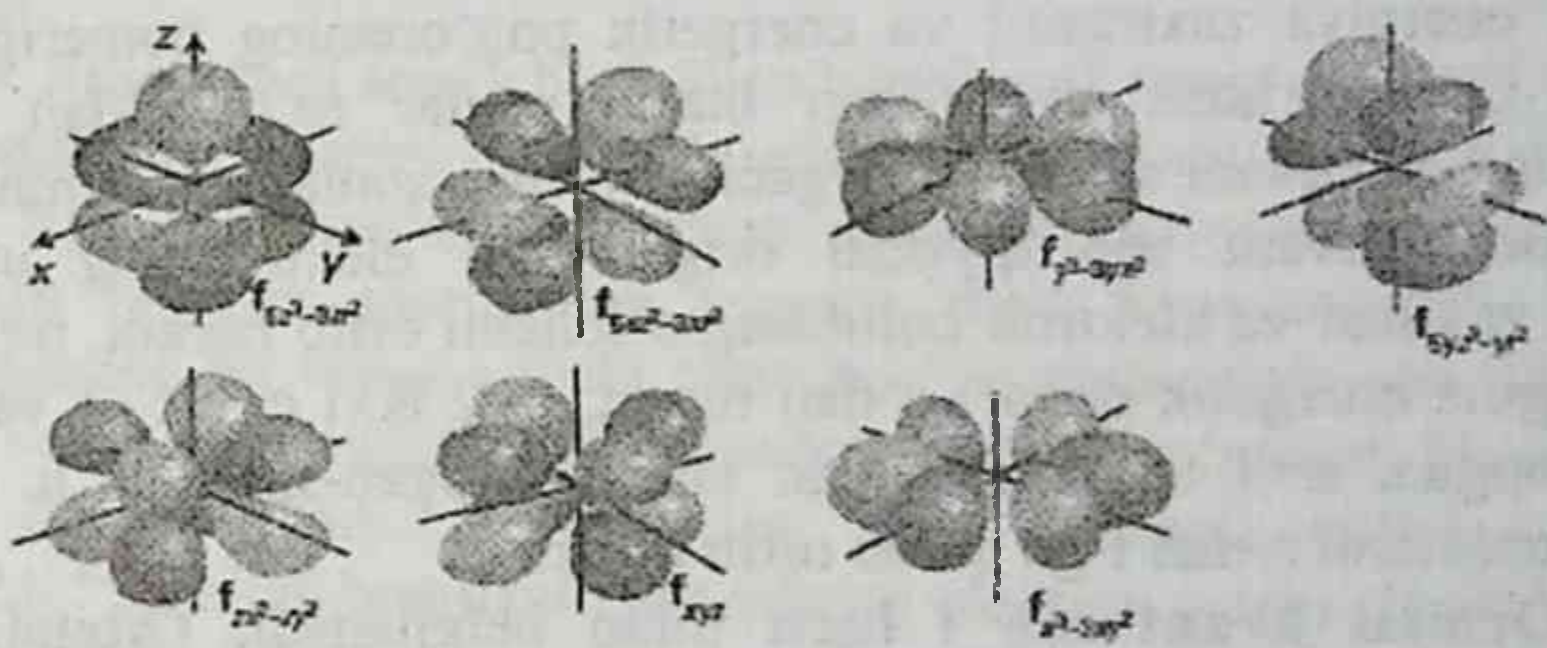
7.5-rasm. 2p-elektronlarning to'lqin funksiyasi grafigi.



7.6-rasm. p-elektronlarning radial taqsimlanish ehtimolligini ko'rsatuvchi egri chiziqlar.



7.7-rasm. p- elektron bulutning ko'rinishi.



7.8- rasm. d-elektronlar bulutinining fazoviy shakli.

7.8. Shredinger tenglamasi

1926-yilda Ervin Shredinger kvant mexanikasida katta ahamiyatga ega bo'lgan tenglamani yaratdi. Tenglama to'lqin funksiyasi bilan elektronning fazoviy koordinatalari, potensial energiyasi va umumiy energiya orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi.

E.Shredinger tenglamasi quyidagicha:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{h^2 m}{8\pi^2}(E-U)\psi=0$$

Bu yerda $\nabla^2\psi=\partial^2\psi/\partial x^2+\partial^2\psi/\partial y^2+\partial^2\psi/\partial z^2$ to'lqin funksiyasini **x,y.z** – koordinatalar bo'yicha ikkinchi tartibli hosilasi; **m**–elektronning massasi; **E**– umumiy energiya zaxirasi; **h**–Plank doimiysi. Bu tenglama

erkin elektron uchun energiya miqdori jihatidan hech qanday chegara yo'qligini ko'rsatadi. Lekin cheli hajmda yoki masalan, atomdagi elektron uchun faqat ma'lum qiymatlarga ega bo'lishi kerak. Ushbu holatda kvantlangan, ya'ni diskret qiymatli to'plamga ega bo'lgan elektron e'toborga olinishi mumkin. Keyinchalik elektronga tegishli boshqa xossalar (masalan, harakat miqdori burchak momenti) ham e'tiborga olinadi.

7.9. Kvant sonlar

Atom orbitalarni to'la tasniflash uchun kvant sonlar to'plami qabul qilingan. Kvant sonlarga: **n**– bosh kvant son; **l**-orbital kvant son; m_l – magnit kvant son: **s**– spin kvant son kiradi.

1. **Bosh kvant son (n)** harfi bilan belgilanadi. Elektronning umumiy energiya zaxirasini va energetik pog'onaning nomeriga teng bo'ladi. Odatda bosh kvant son butun sonlar to'plamidan iborat. Haqiqatda bosh kvant son 1 dan 7 gacha bo'lgan sonlar to'plamini qabul qiladi. Bosh kvant son qiymati ortgan sari elektronning umumiy energiya zaxirasi va elektron bulutning o'lchami ortib boradi. n=1 holat faqat birgina energetik qavat –s dan iborat, n=2 ikki qavat –s va p dan tashkil topgan. n=3 uchta qavatdan tashkil topgan-s,p,d va h. orbital burchak momenti s-dan f-ga qarab ortib boradi.

2. **Orbital kvant son** l harfi bilan belgilanadi. Orbital kvant sonining qiymati 0 dan boshlanib bosh kvant sondan bir qiymat kam qabul qiladi:

l=n-1

n = 1 2 3 4 5 6

l = 0 1 2 3 4 5

s p d f g h

Orbital kvant soni elektron bulut shaklini va elektronning energiya zaxirasini ifodalaydi. n=1 va l=0 yozuv elektron bulut shakli shar holatda ekanligini va elektron pog'onalar soni birga tengligini ko'rsatadi. Bu kvant son yadro atrofida aylanayotgan elektronning orbital burchak momentini belgilaydi (7.1-jadval).

3. **Magnit kvant soni** m harfi bilan belgilanadi. Elektron bulutlarni fazodagi vaziyatini ko'rsatadi. Magnit kvant soni qiymati orbital kvant soniga bog'liq bo'lib m_l=2l+1; u –l dan +l gacha bo'lgan butun sonlar qiymatini qabul qiladi.

Orbital va magnit kvant son orasidagi bog'liqlik

7.1-jadval

Elektronlar	Orbital kvant soni, l	Magnit kvant soni(m_l)	Orbitallar soni(2l+1)
s	0	0	1
p	1	+1,0,-1	3
d	2	+2,+1,0,-1,-2,	5
f	3	+3,+2,+1,0,-1,-2,-3	7

Magnit kvant soni qiymati 0 ni qabul qilgan holda butun sonlar to'plamidan iborat. Uni qiymati ± l qiymatlar to'plamidan iborat bo'ladi.

4. **Spin kvant soni** s harfi bilan belgilanadi (spin-urchug'). Elektronning atomdagi holatini tavsiflash uchun uchta kvant son (n, l, m) yetarli emas. Yana ikkita qo'shimcha kvant son borki, ular elektronning xususiy aylanish burchak momentiga tegishli. Spin kvan-mexanik xossa va zarrachaning bir butun siljishi bilan bog'liq emas. Spin son ikkita kvant son s va m_s bilan belgilanadi. Ulardan bir-biriga o'xshash bir qiymat 1|2 bilan chegaralanadi. Elektronning spin momenti quyidagi formula $\{s(s+1)\}^{1|2}\hbar$, bilan belgilanib har qanday elektron uchun $1|2x3^{0,5}\hbar$ ga teng bo'ladi. Ikkinchi kvant son spinning magnit kvant soni deyiladi va ikki xil qiymat qabul qiladi:+1|2 (yuqoridan qaraganda soat millari aylanishiga teskari) va -1|2 (soat millari bo'yicha). Bu ikki qiymat spinning tanlangan o'qda uning burchak momentiga tenglanishi mumkin va u +1|2 $\hbar$ va -1|2 $\hbar$. Elektronning o'z o'qi atrofida aylanish yo'nalishini tavsiflaydi. Unining qabul qiladigan qiymatlari ikkita +1|2 (↑)va – 1|2(↓).

7.10. Atom elektron qavatlarining tuzilishi

Atomdagi elektronlarning holati ana shu 4 tala kvant son bilan tavsiflanadi. **Volfgang Pauli (1925-yil) prinsipiga ko'ra atomda to'rttala kvant soni bir xil bo'lgan ikkita elektron bo'lishi mumkin emas.**

Kvant sonlar atomdagi elektronlarning holatini, ya'ni spini energiyasi, fazodagi elektron bulutning hajmi va shakli hamda yadro atrofida bo'lish ehtimolligini ko'rsatadi.

Atomning bir kvant holatdan ikkinchisiga o'tishida kvant son o'zgarib, elektron bulut o'z tuzilishini o'zgartiradi. Bunda atom energiya kvantlarini yutadi yoki chiqaradi.

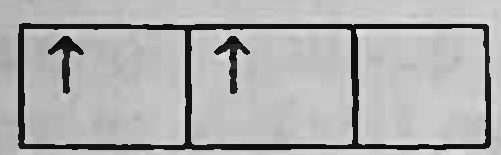
Masalan, birinchi energetik pog'onadagi vodorod atomida mavjud elektronlarning kvant sonlarini topamiz. Birinchi pog'onada eng ko'pi bilan 2 ta elektron bo'lishi mumkin. Bu holat uchun bosh kvant son n=1, l=0, m= 0 va spin kvant soni s=+1/2 ga teng. Shuning uchun ham vodorod atomi elektron formulasi $\mathbf{1s^1}$.

Geliy atomi uchun yadro atrofida ikkita elektron aylanadi. n=1, l=0,m=0 elektronlardan biri uchun spin kvant soni +1|2 ga va ikkinchisi uchun -1|2 ga teng. Geliyning elektron formulasi $\mathbf{1s^2}$.

Ikkinchi davr elementlari uchun bosh kvant son qiymati 2 ga teng. Bu davrda elementlar litiydan boshlanib neongacha davom etadi. Litiy uchun elektron formula $1s^22s^1$. Bu elementdagi tashqi qavatdagi elektron uchun n=2, l=0, m=0, s=+1/2 ga teng.

Berilliyning elektron formulasi $\mathbf{1s^22s^2}$. Bor p-elementlar qatoriga kirgani uchun uning elektron formulasi $\mathbf{1s^22s^22p^1}$. Tashqi qavatdagi p-elektron uchun n=2, l=1, m= 0, s= +1/2 ga teng. Uglerodning elektron formulasi $\mathbf{1s^22s^22p^2}$. Uglerodning p- pog'onachasidagi elektronlar 2 ta:

2p



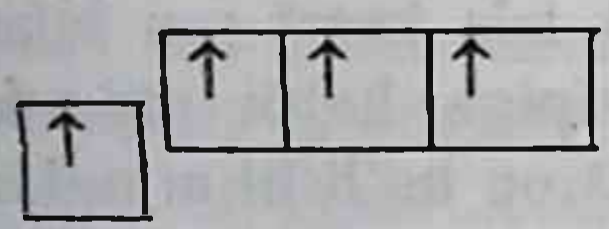
Bu elektronlar uchun n=2,2; l=1,1; m=0 ,-1, va s= +1/2,+1/2.

Xund qoidasi.Yadro zaryadi ortishi bilan elektronlarning kvant yacheykalarni to'ldirish spin kvant soni yig'indisi qiymati maksimal bo'lish tartibida amalga oshiriladi.

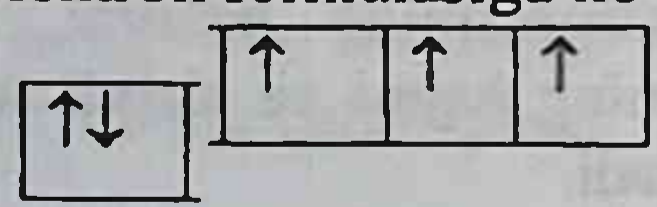
Shu qoida 2p holatda elektronlarning joylanishida o'z aksini topgan.

Uglerodga ma'lum energiya berilsa, u qo'zg'algan holatga o'tib uning valentligi 4 ga teng bo'ladi. Uning elektron formulasi $\mathbf{1s^22s^12p^3}$.

2s 2p



Azotning elektron formulasiga ko'ra $\mathbf{1s^22s^22p^3}$.



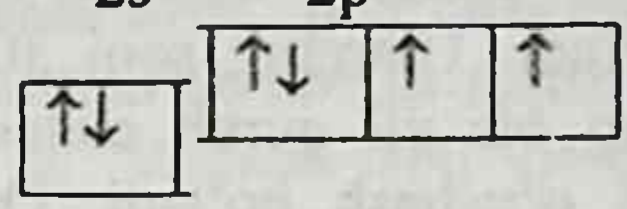
$2s^2\ 2p^3$

Tashqi qavatdagi elektronlar uchun n=2,2,2; l=1,1,1; m=0, -1, +1 uchta qiymatga ega. Xund qoidasiga ko'ra uchala elektron uchun ham S= +1/2. Chunki elektron bulutlarning fazoviy holatlari uchta.

Azotdagi toq elektronlar soni 3 ta. Agar 2s va 2 p –pog'onachalar hisobga olinsa, eng ko'p valentlik imkoniyati 4 ga teng bo'ladi. Shuning uchun azotning valentligi 5 bo'lishi mumkin emas.

Kislorod quyidagicha elektron formulaga ega bo'lib $\mathbf{1s^2 2s^2 2p^4}$. Kisloroddagi to'rtinchi elektron faqat spin kvant soni bilan farq qiladi. Kislorodda toq elektronlar soni ikkita, shuning uchun uning valentligi doimiy bo'lib ukkiga teng. 2-p holatdagi elektronlar uchun n= 2,2; 2,2; l=1,1;1,1; m=0,0;+1,-1; s=+1/2,-1/2; +1/2;+1/2/ Maksimal kovalentlik to'rtgacha boradi.

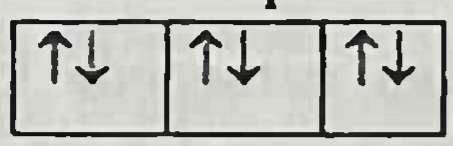
$2s^2$ $2p^4$



Ftoming elektron formulasi $\mathbf{1s^2 2s^2 2p^5}$. Ftor atomining tashqi pog'onasidagi toq elektronlar soni bitta. 2 p holatdagi toq elektron uchun kvant sonlar to'plami: n=2, l=1,m=-1,s=+1/2. Ftor doimiy bir valentli.

Ikkinchi davrning oxirgi elementi neon. Uning elektron formulasi $\mathbf{1s^2 2s^2 2p^6}$. 2p-holatdagi 6-ta elektronlar uchun kvant sonlar: n=2,2;2,2;2,2; l=1,1;1,1;1,1; m= 0,0; +1,+1; -1,-1; s= +1/2,-1/2; +1/2,-1/2; +1/2,-1/2.

2p



2 davrda 8 ta element bor. Ulardan 2 tasi s- element. 5-element B dan 10-element Ne gacha p- pog'onacha to'lgani uchun ular p-elementlar qatoriga kiradi.

Atomning elektron pog'onasida joylashgan elektronlar soni quyidagicha topilishi mumkin:

$\mathbf{N_n = 2 \cdot n^2}$

Birinchi energetik pog'onada 2 tagacha, ikkinchi energetik pog'onada 8 tagacha, uchinchi energetik pog'onada 18 tagacha, to'rtinchi energetik pog'onada 32 tagacha elektron bo'ladi.

l=0 s- pog'onachada $N_0=2(2\cdot 0+1) = 2$

l=1 p- pog'onachada $N_1=2(2\cdot 1+1) = 6$

l=2 d- pog'onachada $N_2=2(2\cdot 2+1) = 10$

l=3 f- pog'onachada $N_3=2(2\cdot 3+1) = 14$

Oxirgi elektroni tashqi pog'onaning s-pog'onasida joylashadigan elementlarni s-elementlar deyiladi. Ularga barcha davrlarning boshidagi 1- va 2- elementlari kiradi. Ularning umumiy soni 14 ta.

Uchinchi davr Na (z=11) boshlanadi. Na va Mg(z=12) s-elementlar.

$_{11}$**Na** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$

$_{12}$**Mg** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$

Al dan boshlab p-pog'onacha to'la boshlaydi. p-pog'onachaning to'lishi inert gaz Ar(18) gacha davom etadi.

$_{13}$**Al** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$

$_{18}$**Ar** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

Oxirgi elektronlari tashqi pog'onaning p-pog'onachasida joylashadigan elementlarni p-elementlar deyiladi. Ularda 1-davrdan boshqa davrlarning oxirgi 6 tadan elementlari kiradi. Ularning soni 30 taga yetadi. Agar 2 va 3 davr elementlarining bir xil guruh elementlari solishtirilsa, ularning elektron tuzilishlari o'xshash bo'ladi. Demak, elementlarning davriy jadvalda joylanishi ularning atomlarini elektron tuzilishiga mos keladi.

Argonda 3s va 3p energetik pog'onalar elektronlarga to'lgan, lekin 3d pog'ona bo'sh.To'rtinchi davr elementlari argondan keyin keladigan $_{19}$K va $_{20}$Ca da 3 energetik pog'onaning to'lishi vaqtinchalik to'xtaydi. d-pog'onacha o'rniga 4s qavatcha to'la boshlaydi.

$_{19}$**K** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$

$_{20}$**Ca** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$

4s pog'onadagi elektronlar 3d pog'onadagiga qaraganda kamroq energiya zaxirasiga egadir. Shuning uchun ham K va Ca da tashqi elektron qavatlarning to'lishi atomning barqaror holatiga mos keladi.

4s pog'onadaga elektronlarni to'ldirish V.M.Klechkovskiy (1900-1972) qoidasiga asoslanib amalga oshirilishi mumkin. Bunda eng asosiy ko'rsatkich bosh(n) va orbital(l) kvant sonlar yg'indisi hisobga olinadi.

Klechkovskiyning I qoidasi. Atomning yadro zaryadi ortishi bilan elektronlarni pog'onachalarga to'ldirish ketma-ketligi bosh va orbital kvant sonlar yig'indisi (n+l) ortib borish tartibida amalga oshiriladi.

Masalan, kaliy uchun **3d 4s 4p** holatlar uchun shu qoida hisobga olinsa 3d holat uchun n=3, l=2, n+l=5. Agar 4s holat amalga oshirilsa n=4 l=0 n+l=4.

Agar 4p holat to'ldirilsa edi n=4, l=1, n+l=5. Klechkovskiy qoidasiga ko'ra 4s holat uchun n+l qiymat eng kichikligi ko'rinib turibdi.

21 element skandiy atomining tuzilishi qaralsa, bunda 3d, 4s, 4p pog'onachalar to'ldirilishi mumkinligi hisobga olinsa 3d uchun n=3 l=2 n+l=5. 4p pog'onachada bo'lsa n=4, l=1, n+l=5. Demak, n+l 3d holatda ham va 4p holatda ham bir xil qiymatga ega bo'lib qoldi.

Elektron orbitalarda n qiymati qancha katta bo'lsa, elektronning energiyasi shuncha yuqori bo'ladi. Kvant yacheykalarni elektronlar bilan to'ldirish Klechkovckiyni ikkinchi qoidasiga ko'ra olib boriladi.

Klechkovckiyni II qoidasi. Atomning yadro zaryadi ortishi bilan bosh va orbital kvant sonlari yig'indisi bir xil bo'lganda (n+l) elektronlarni pog'onachalarga to'ldirish bosh kvant sonining qiymati ortib borish tartibida amalga oshiriladi.

Sc atomida shu qoida amalga oshirilgan va elektronlarni d-pog'onachaga joylashtirish kerak.

$_{21}$**Sc** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1\ 4s^2$

Oxirgi elektroni tashqaridan ikkinchi pog'onaning d- pog'onachasida joylashadigan elementlarni d-elementlar deyiladi. Ular katta davrlarda s- va p- elementlar orasida joylashadi. Keyingi keladigan elementlarda elektronlarni to'ldirish yuqoridagi qoida asosida olib borilgan.

$_{30}$**Zn** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$

Sc - Zn orasida keladigan elementlar d-elementlar jumlasiga kirib, ularda elektronlarni to'lishi tashqaridan ikkinchi qobiqni joylanishi bilan amalga oshadi. Lekin 24-element Cr va 29-element Cu da bu qoidadan chetlanish ro'y beradi. Xrom va mis atomlarida elektronlarning 4s holatdan 3d holatga sakrashi ro'y beradi.

$_{24}$**Cr** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$

$_{29}$**Cu** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$

Xrom va misning bunday holati pog'onachalardagi elektronlarning s dan d ga o'tishida yuqori energetik barqaror holatga o'tishi bilan tushuntiriladi. Atomning ayni holatga o'tishida kamroq energiyali holatga o'tish kuzatiladi.

31- element galliy p-elementlar qatoriga kiradi. Shu tufayli galliyda p-pog'onacha elektronlarga to'ladi:

$_{31}$**Ga** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$

p- pog'onachani to'lishi Kr gacha davom etadi.

$_{36}$**Kr** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6 4d^0 4f^0$

Beshinchi davr elementlari $_{37}Rb$ va $_{38}Sr$ s-elementlar qatoriga kiradi. Ularning atomlari quyidagi tashqi elektron konfiguratsiyaga ega: $5s^1$ va $5\ s^2$. Keyingi elementlar $_{39}$ Y (Ittriy) dan $_{48}Cd$ gacha d-qavat to'lishi davom etadi.

$_{38}Sr$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 5s^2$

$_{39}Y$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^1\ 5s^2$

$_{48}Cd$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2$

$_{49}In$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$

$_{54}Xe$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$

Oltinchi davr elementlari Cs va Ba boshlanib ular s-elementlarga kiradi. Bularda orbatallar n+l ortib borish tartibida to'lib boradi. Bu elementlar tashqi elektron konfiguratsiyasi: $6s^1$ va $6s^2$.

6- davrning 3 guruh elementi qatoriga La kiradi. Bu element lantanoidlar qatorini hosil qiladi.

$_{57}La$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$

Lantanda 4f pog'onacha to'lishi kerak edi. Bu chetlanish vaqtinchalik sodir bo'ladi. Keyingi element seriydan boshlab 4f pog'onacha to'la boshlaydi:

$_{58}Ce$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$

Oxirgi elektroni tashqaridan uchinchi pog'onaning f pog'onachasiga joylashadigan elementlarni f-elementlar deyiladi.

Ushbu tartib Lu gacha davom etadi:

$_{59}Lu$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$.

72- element gafniy d-element qatoriga kiradi. Hf dan Hg gacha d-pog'onani elektronlarga to'lishi amalga oshadi:

$_{72}Hf$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 6s^2$

$_{80}Hg$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$

Tl dan boshlab 6p-pog'onani elektronlarga to'lishi ro'y beradi:

$_{81}Tl$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$

Bu pog'onachani to'lishi Rn gacha davom etadi.

$_{86}Rn$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$.

Yettinchi davr elementlari Fr va Ra s-elementlar hisoblanadi. Bu elementlar eng tashqi elektron konfiguratsiyalari $7s^1$ va $7s^2$.

89- element Ac da lantanga o'xshash vaqtinchalik d- pog'onachani elektronlarga to'lishi sodir bo'ladi. Toriy f-element jumlasiga kirib uning elektron formulasi:

$_{89}Ac$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5f^0 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$.

$_{90}Th$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5f^1 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$.

$_{103}Lr$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$.

Shunday qilib **10** ta elementda **elektronlar ko'chishi** kuzatiladi (**$_{24}$Cr, $_{29}$Cu, $_{41}$Nb, $_{42}$ Mo, $_{44}$Ru, $_{45}$Rh, $_{47}$Ag, $_{78}$Pt, $_{79}$Au**), yana bir elementning tashqi qavatida elektron yo'q (**$_{46}$Pd**). 104- elementdan 109-elementgacha hozirgi paytda o'rganilgan. Ular d-elementlar qatoriga kirib radioaktiv elementlardir.

7 - bobga tegishli savol va masalalar

1. Atomda 4-p orbital elektron bilan to'lgandan keyin elektron qaysi orbitalga joylashadi?

2. Atomda 5- s orbital elektron bilan to'lgandan keyin elektron qaysi orbitalga joylashadi?

3. Qaysi elementdan boshlab elektron 4f orbitalga joylasha boshlaydi?

4. Nima uchun birikmalarda ftor faqat bir valentli, xlor esa birdan yetti valentligacha bo'lishi mumkin? Javobingizni tegishli elektron konfiguratsiyalar bilan asoslang.

5. Oltingugurtning 2, 4, 6 valentli holatlariga mos keluvchi elektron konfiguratsiyalarini yozing.

6. Nima uchun davriy jadvalda Mn va Cl bir gruppaga, lekin har xil guruhchalarga joylashtirilgan?

7. Tartib nomeri 7 va 23 bo'lgan elementlarning elektron formulalarini yozing. Bu elementlar qaysi elektron oilalariga kiradi?

8. Atom orbitallarining qaysinisi birinchi navbatda elektronlarga to'lishini ko'rsating: 4d yoki 5s, 6s yoki 5p. Qanday qoidalarga asoslanib to'latilishini ko'rsating.

9. Tartib nomeri 15 va 27 bo'lgan elementlar elektronlarining yacheykalarda joylashishini tasvirlang. Atomlardagi proton, neytron va elektronlar sonini ko'rsating.

10. Orbital kvant son l = 0, 1, 2 va 3 ga teng bo'lganda magnit kvant son m qancha va qanday qiymatlarni qabul qiladi?

11. Tartib nomeri 17 va 24 bo'lgan elementlarning elektron formulalarini yozing. Bu elementlar qaysi elektron oilalarga kiradi?

12. Tinch holatda 23, 40, 42, 47, 49 tartib nomeri elementlarda nechtadan bo'sh 4d orbitallari bor?

13. 14 va 40 tartib nomerli elementlarning elektron formulalarini yozing. Bu elementlarning valent elektronlarini ko'rsating.

14. Pog'ona va pog'onachalarda ko'pi bilan qancha elektron bo'lishini hamda ularda qancha orbitallar bo'lishini aniqlaydigan formulalarni yozing.

15. Klechkovskiy qoidasiga binoan 3d, 4s, 4p, 5s, 5p orbitallarda elektronlarning joylashish tartibini ko'rsating. Klechkovskiy qoidasi nima?

16. Kvant sonlar n, l qanday qiymatlarni qabul qila oladi? Magniy atomining tashqi qavatdagi elektronlari uchun kvant sonlar qiymatlarini ko'rsating.

17. Elektronga moyillik energiyasi. U qanday birliklarda o'lchanadi? Davrlarda va gruppalarda tartib nomeri ortib borishi bilan elementlarning oksidlovchilik xossalari qanday o'zgaradi? Javobingizni elementlar atom tuzilishi asosida izohlang.

18. Metallning davriy sistemadagi o'rniga asoslanib, quyidagi gidroksidlarning qaysi biri kuchliroq asos ekanligini ko'rsating:

$Ba(OH)_2$ va $Mg(OH)_2$; $Fe(OH)_2$ va $Ca(OH)_2$.

19. Davriy qonunning zamonaviy ta'rifi. Nima uchun argon, kobalt, tellur va toriy atom massalari katta bo'lishiga qaramasdan davriy jadvalda kaliy, nikel, yod va protaktiniydan oldinda joylashtirilgan?

20. Uchinchi davr elementlarining eng yuqori oksidlanish darajasiga mos keladigan oksid va gidroksidlari formulalarini yozing. Natriydan xlorga qarab bu birikmalar kimyoviy xossalari qanday o'zgaradi?

21. Izoelektron ionlarning elektron formulalarini yozing:

a) F^-, Na^+, Mg^{2+}; b) Cu^+, Zn^{2+}.

22. Tartib nomeri berilgan elementlarni atom radiuslarining kamayish tartibida joylashtiring:

a)3,11 va 19; b) 16, 17, 18 va 19; v) 29, 47, 79.

23. Oddiy moddalarning metallik xossasiga ionlanish energiyasi va atom radiuslari qanday ta'sir qiladi? I gruppaning asosiy va yondosh gruppa elementlari misolida tushuntiring.

24. Qanday xossalariga asosan elementlar s, p, d, f — oilalarga bo'linadi? Nima uchun f elementlarni davriy jadvalning bitta katagiga joylashtirish mumkin?

25. Qaysi gruppada va qanday elementlarda elektronning ichki qavatga «qulashi» kuzatiladi? Xrom va misning elektron formulalarini yozing, elektronlarning kvant orbitallarda taqsimlanishini ko'rsating.

26. s, p, d, f – elementlarda qaysi elektronlar valent elektronlar bo'ladi? Valent elektronlari ns^2, ns^2 np^3 bo'lgan elementlarning yuqori oksid va gidroksidlari formulalarini yozing.

8-bob. KIMYOVIY BOG'LANISH VA MOLEKULA TUZILISHI

8.1. Kimyoviy bog'lanishning tabiati

Kimyoviy bog'lanish haqidagi ta'limot hozirgi zamon kimyosining asosidir. Bu ta'limotsiz kimyoviy birikmalarning xossalarini va ularning reaksiyaga kirishish qobiliyatlarini tushunish mumkin emas.

Kimyoviy bog'lanishning uchta asosiy turi ma'lum: kovalent, ion va metall bog'lanish.

Kovalent bog'lanish. O'zaro ta'sir etuvchi atomlar elektron bulutlarining umumlashuvi hisobiga vujudga keladigan bog'lanish kovalent bog'lanish deyiladi. Kovalent bog'lanishni tushuntiradigan ikkita usuli bor. Ularga: valent bog'lanish usuli (VBU), molekular orbitallar usuli (MOU) kiradi.

Bu bog'lanish VBUida quyidagicha tushuntiriladi:

1) kimyoviy birikma ikkita atomdagi qarama-qarshi spinli elektronlarning o'zaro juftlashuvi hisobiga vujudga keladi:

$$H\ 1s^1 \boxed{\uparrow} + \boxed{\downarrow}\ H\ 1s^1 \rightarrow H{:}\ H\boxed{\uparrow\downarrow}$$

2) kimyoviy birikmada elektron bulutlar bir-birini qanchalik ko'p qoplasa, bog' shunchalik mustahkam bo'ladi.

Kovalent bog'lanishning ikki xil turi ma'lum: qutbli va qutbsiz kovalent bog'lanish.

Qutbsiz kovalent bog'lanish bir xil atomlar orasida vujudga keladi. H_2, O_2, Cl_2, N_2, F_2, Br_2, I_2 va hokazolar kabi birikmalarda qutbsiz kovalent bog'lanish bo'ladi. Bunday holatda bog'lanuvchi atomlarning elektromanfiyligi bir xildir:

$$\begin{array}{ccccc} 2{,}21 & 2{,}21 & 2{,}8 & 2{,}8 & 3{,}07\ 3{,}07 \\ H & : H & :\underset{..}{Cl} & :\underset{..}{Cl}: & :N:::N: \end{array}$$

Bunda umumlashgan elektron jufti hech qaysi atom tomon siljimagan bo'ladi, chunki har ikkala atomning o'ziga elektronni tortish qobiliyati, ya'ni elektromanfiyligi bir xil.

Qutbli kovalent bog'lanish. Qutbli kovalent bog'lanishda elektron jufti (elektron buluti) elektromanfiyligi kattaroq element atom tomon siljigan bo'ladi. Bog'lovchi elektron juftining siljishi polyarizatsiya

(qutblanish) deyiladi. HCl molekulasida bir taraflama qutblanish bo'lgani uchun xlor yadrosi yaqinidagi elektron bulut zichligi katta. Molekuladagi musbat (+) va manfiy (-) elektrik markazlari bitta nuqtaga tushmaydi. Ular bir-biridan qandaydir ma'lum masofaga siljigan bo'ladi. Molekula kichik elektrik dipolga aylanadi. Natijada molekulaning bir qismi (+) musbat, ikkinchi qismi (-) manfiy zaryadlangan bo'lib qoladi. Molekulaning ionlilik darajasi 18% ga teng. Demak, bu molekulada 82% bog'lanish kovalent tabiatlidir:

2,1 2,8
$\delta^+ \cdot\cdot \delta^-$
H : Cl :
..

Molekuladagi bunday bog'lanishlar polyar yoki geteropolyar bog'lanishlar deyiladi.

H_2O, H_2S, HCl, NH_3, HF va boshqalarda qutbli kovalent bog'lanish kuzatiladi. Suv molekulasida elektron juftlar kislorod atomiga, vodorod ftorid molekulasida ftor atomiga yaqinroq joylashgan. Ular nosimmetrik molekulalardir.

Molekulaning qutbliligi dipolning elektr momenti (**e•l**) yoki dipol momenti bilan o'lchanadi: **μ=q•l**; q-atomlardagi effektiv zaryad (kulonlarda o'lchanadi); l - qutblararo masofa (m). Dipol momenti debaylarda (**D**) o'lchanadi (golland fizigi Debay sharafiga). **1D = 10^{-18}** elektrostatik zaryad birligiga yoki **1D = 3,33 5·10^{-30}** kulon• metrga teng. SI birligida dipol moment kulon•metr (Kl•m) ifodalanadi.

Molekula tarkibidagi bog'larning dipol momenti vektor yo'nalishiga qarab molekulada qutblilik ozgarishi mumkin. Ikkita turli atomlardan tuzilgan molekulalar turlicha nisbiy elektromanfiylikka ega bo'lsa, ular qutbli molekula hosil qiladi. Masalan, **HCl, HBr, HI** molekulalarining dipol momenti 1,04; 0,79 va 0,87 D tashkil etib, atomlarning elektromanfiyliklari zaiflanishi bilan kamayadi.

$BeCl_2$, CO_2, BeH_2, BF_3, SO_3 kabi molekulalar simmetrik tuzilishga ega, shuning uchun ularning dipol momenti nolga teng. Bu molekulalarda bog'larning vektorlari yig'indisi ham nolga teng. **NH_3 (μ=1,46 D)**, **H_2O (μ=1,84 D)**, brombenzol **(μ=1,64 D)**, asetonitril **(μ=3,90 D)** qutbli molekulalardir. **CO_2** va **SO_2** molekulalarida **E-O** bog'i qutbli, manfiy qutb kislorodga yaqin joylashgan. Lekin **CO_2** ning qutbsiz bo'lishi uning molekulasini chiziqli tabiatidan kelib chiqadi. Chiziqli molekulada vektorlar yig'indisi nolga teng bo'lib qoladi. **SO_2** –

molekulasi burchakli tuzilishga ega bo'lgani uchun vektorlar yig'indisi nolga teng bo'lmaydi.

CH_4, CCl_4 molekulalari qutbsiz bo'lgan holda **$CHCl_3$(μ=1,15 D),CH_2Cl_2 (μ=1,58 D)**va **CH_3Cl (μ=1,97 D)** molekulalari qutbli tabiatga egadir. L.Poling hisoblariga ko'ra elektromanfiyliklar farqidan atomning ionlilik darajasini aniqlash mumkin.

Bunda elektromanfiyliklar farqi bilan ion bog' hosil qilish darajasi bog'lanadi. **C-I** bog'idan **C-F** bog'iga o'tgan sari bog'ning ionlilik darajasi ortib boradi (8.1- jadval). Birgina metallmasning bog'lanishida ionlilik darajasi ortishi uchun birikadigan elementning metallik xossalari yuqori bo'lishi kerak. Dipol momentini tajribalar asosida o'lchash mumkin. Buning uchun ayni moddaning dielektrik doimiyligi tajrabalarda o'lchanadi. Masalan, suvning dielektrik doimiyligi 81 ga teng.

Turli bog'lardagi ion bog'lanish hissasi

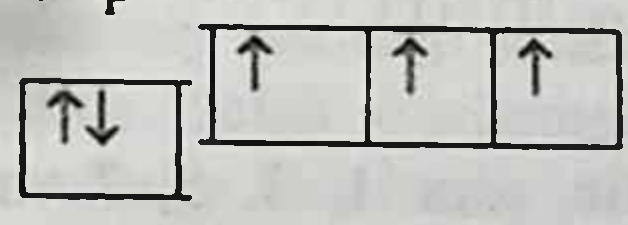
8.1-jadval

Bog'	C-I	C-H	C-Cl	C-F
Ion bog' hissasi,%	0	4	6	40
Bog'	H-Cl	H-F	Be-F	Li-F
Ion bog' hissasi,%	18	45	80	89

8.2. Kovalent bog'lanish hosil qilish usullari

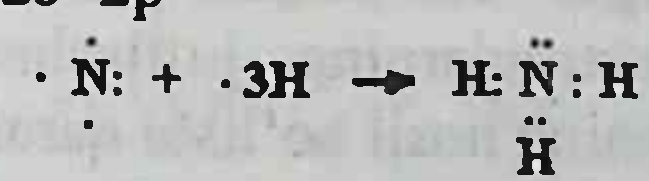
Atomning tinch holatdagi toq elektronlari hisobiga. Kovalent bog'lanish atomning tinch holatidagi juftlashmagan elektronlari hisobiga hosil bo'ladi. Masalan, azot atomida uchta toq elektron bor:

2s 2p

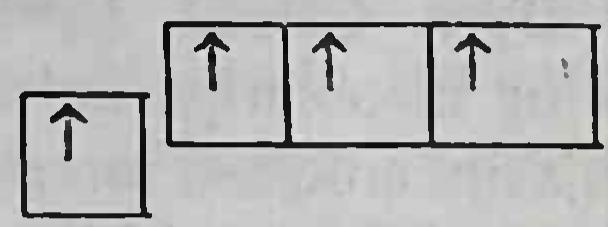


Qo'zg'almagan holatda uglerod atomida ikkita juftlashmagan elektron bo'lganligi uchun ikki valentli bo'ladi:

$2s^2\ 2p^2$



CO_2 va CH_4 larda uglerod atomi qo'zg'algan holatga o'tganligi uchun 4 ta kovalent bog' hosil qiladi. Bunda bog' hosil bo'lish jarayoni ko'p energiya ajralib chiqishi bilan boradi:

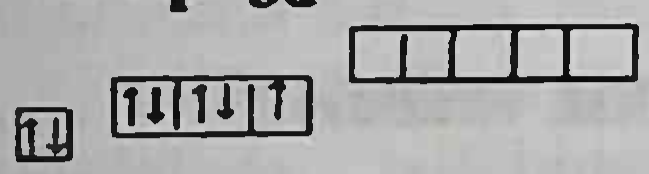


$2s^2 2p^2 \rightarrow 2s^1 2p^3 \rightarrow C^*$

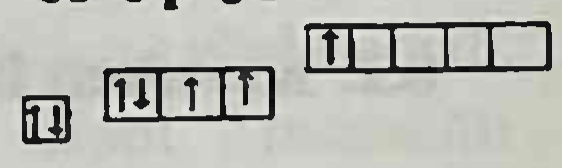
Kislorod va ftor atomlari bo'sh orbitallarga ega emas. Bunda juftlashmagan elektronlar sonini oshirish uchun elektronlar 3s orbitalga o'tish kerak, lekin bunda juda ko'p energiya sarflanishi kerak, u yangi bog' hosil bo'lishini qoplamaydi va shuning uchun yangi bog' hosil bo'lmaydi. Kislorod atomida faqat ikkita, ftor atomida bitta juftlashmagan elektron bor. Bu elementlar uchun doimiy valentlik xarakterli bo'lib, u kislorod uchun doimiy ikkiga va ftor uchun birga tengdir.

Atomlarning juft elektronlarini qo'zg'algan holatga o'tishi hisobiga. III va boshqa davr elementlari d pog'onachadagi elektronlarni qo'zg'algan holatda keyingi pog'onaning s- , p- va d- pog'onachalariga o'tkazilishi mumkin. Bunda juftlashmagan elektronlar soni ortadi. Masalan: xlorning qo'zg'almagan holatda bitta juftlashmagan elektroni bor:

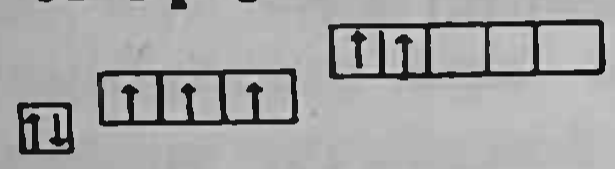
HClO
$3s^2 3p^5 3d^0$ $Cl \rightarrow Cl^*$



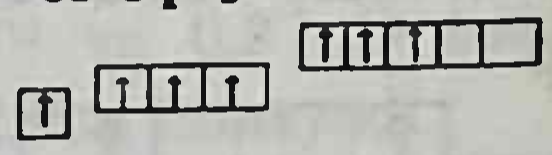
$HClO_2$
$3s^2 3p^4 3d^1$ $Cl \rightarrow Cl^*$ (III)



$HClO_3$
$3s^2 3p^3 3d^2$ $Cl \rightarrow Cl^*$ (Y)

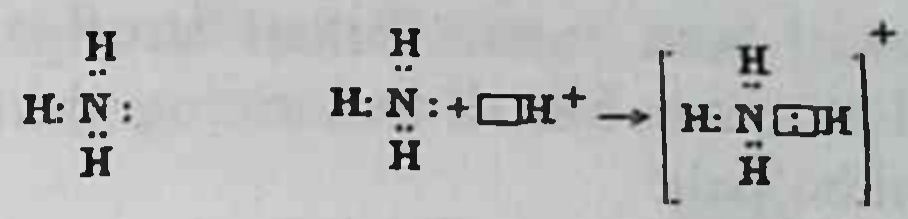


$HClO_4$
$3s^1 3p^3 3d^3$ $Cl \rightarrow Cl^*$ (YII)



Shuning uchun ftor atomidan farq qilib, xlor 1, 3, 5, 7 valentli bo'lishi mumkin. Oltingugurt atomida 3d pog'onacha ham bor va u 4, 6 valentliklarni ham namoyon qiladi - SO_2, SCl_4, SF_6.

Donor akseptor bog'lanish hisobiga. Ko'pchilik holatlarda kovalent bog'lanishlar juftlashmagan elektronlarning juftlashishlari tufayli sodir bo'ladi. Masalan, ammoniy ionining hosil bo'lishi qaralsa:



Bu yerda azot atomi bog‘ hosil qilishda beshta elektroni bilan, uchta vodorod atomi bo‘lsa bittadan elektroni bilan bog‘ hosil qilishda ishtirok etgan. 8 ta elektron dan 6 tasi 3 ta kovalent bog‘ hosil qilishda ishtirok etadi. Lekin ikkita elektron faqat azotga tegishli va bo‘linmagan elektronlar juftini hosil qiladi. Bu elektronlar jufti bo‘sh orbitali bor bo‘lgan boshqa atom bilan kovalent bog‘lanish hosil qiladi. Bo‘sh 1s orbital vodorod ionida bor: H^+

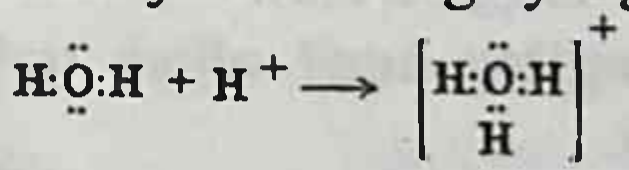
Shuning uchun ham ammiakning vodorod ioni bilan ta’sirlashuvi natijasida kovalent bog‘ hosil bo‘ladi. Azotning bo‘linmagan elektron jufti ikkala atom uchun umumiy bo‘lib qoladi va NH_4^+ ioni hosil bo‘ladi.

Bunda kovalent bog‘lanish oldin azot (donor)ga tegishli elektronlar hisobiga vodorod atomi (akseptor)dan orbital berilishi hisobiga hosil bo‘ladi.

Bir atomning bo‘linmagan elektron jufti, ikkinchi atomning esa bo‘sh orbitali hisobiga hosil bo‘lgan kovalent bog‘ni donor akseptor bog‘lanish deyiladi.

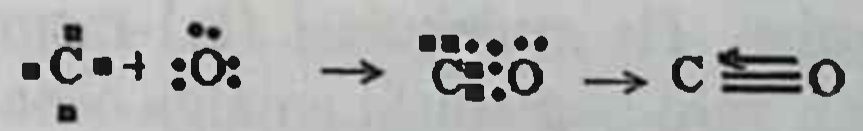
Tajribalar natijasida to‘rttala N-H bog‘lari ham bir xilligi topilgan. Bundan donor-akseptor bog‘lanish tufayli hosil bo‘lgan bog‘lar juftlashgan elektronlar hisobiga hosil bo‘lgan bog‘lardan farq qilmaydi degan xulosa kelib chiqadi.

Suv molekulasidagi kislorod ikki juft bo‘linmagan elektronlarga ega. Agar suvga H^+ ioni ta’sir ettirilsa, unda kisloroddagi bo‘linmagan elektronlar jufti hisobiga yangi donor akseptor bog‘ yuzaga keladi:



Ana shunday bog‘lanish hisobiga gidroksoniy ioni hosil bo‘ladi. Gidroksoniy ionidagi musbat zaryad butun ionga tegishli. Protonning o‘zi juda kichik o‘lchamga ega u erkin holda mavjud emas. U suv molekulasiga birikkanligi tufayli endi barqaror bo‘lib qoladi.

Agar CO molekulasini hosil bo‘lishida uglerod atomlariga tegishli elektronlar va kislorod atomlarining elektronlari turlicha belgilansa, ularda bog‘ning hosil bo‘lishi quyidagicha:



Suv molekulasi ham metall ionlari atrofiga tortilib koordinatsion bog' hosil qilishi mumkin. Metall ionlarining gidratlanishi hisobiga akva komplekslar hosil bo'ladi:

$$Zn^{2+} + 4\,H_2O \rightarrow [Zn(H_2O)_4]^{2+}$$

Hosil bo'lgan kompleks birikmada to'rtta donor- akseptor bog'i yuzaga kelgan. Bunda Zn^{2+} ioni elektronlar akseptori, suv molekulalari bo'lsa elektronlar donoridir. Ana shunday donor akseptor bog'lar barcha kompleks kation va anionlarda yuzaga kelib kompleks ionlarni hosil qiladi.

Donor-akseptor bog'lar nitrat kislota va uning tuzlarida, ammoniyli tuzlarda, barcha kompleks birikmalarda uchraydi.

Kovalent bog'lar:

1) qo'zg'almagan atomdagi juftlashmagan elektronlar;
2) qo'zgalgan atomdagi elektronlar juftining yakkalanishi;
3) donor-akseptor usulida hosil bo'lishi mumkin.

Kovalent bog'ning to'yinganligi. Ayni atomning kovalent bog'lari soni chegaralangan. U valent orbitallar soni bilan aniqlanadi, bu orbitallar soni kovalent bog' hosil qilishdagi energetik jihatdan qulay holatlar sonidir. Kvant-mexanik hisoblashlar bunday orbitallarga tashqi s-, p- va tashqaridan ikkinchi d- orbitallar kirishini ko'rsatadi.

I davr elementlarining **maksimal kovalentligi birga teng.** Chunki bu davr elementlarida birgina orbital va unda eng ko'p ikkita elektron bor.

II davr elementlarida **maksimal kovalentlik 4 ga boradi.** Bu davr elementlarida eng ko'p orbitallar soni 4 taga yetadi (2s2p).

III va keyingi davr elementlarida kovalent bog' hosil qilishda s-, p- hamda d- orbitallar ishtirok etadi. D-elementlarning shunday birikmalari borki, bunda kovalent bog' hosil qilishda s, p (4ta) va d (5ta) orbitallar ishtirok etadi va **maksimal valentligi 9 ga** teng bo'ladi.

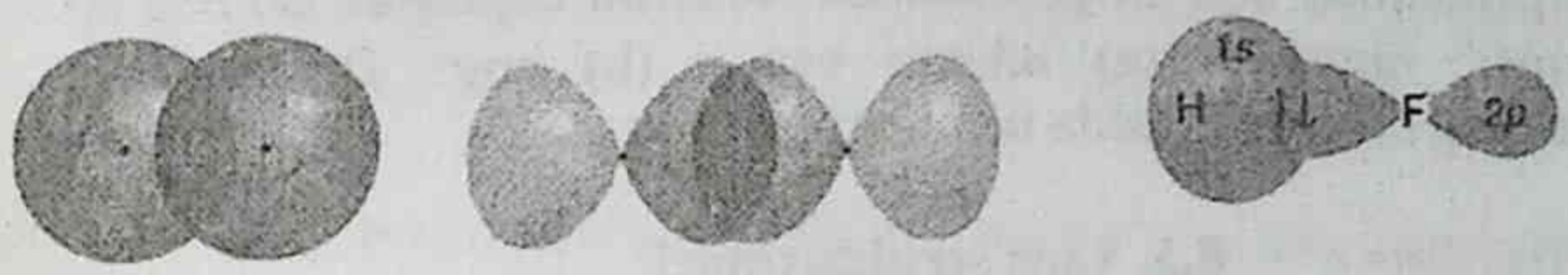
Atomning ma'lum bir kovalent bog'lar hosil qilish qobiliyati kovalent bog'ning to'yinganligi deyiladi.

Kovalent bog'ning yo'nalganligi. Elektron bulutlarning shakli har xil bo'lgani uchun ularning bir-birini qoplashi ham har xil usullarda bo'ladi. Elektron bulutlarning qoplanishi va simmetriyasiga qarab bog'lar - σ (s-s), π (p -p) va Δ (d -d) bog'larga bo'linadi.

s - s bog'lanish o'zaro birikuvchi atomlar orasida birgina valent chiziq bilan tasvirlanadigan yakka bog'lanish hosil bo'lganda s elektron bulutlarning o'zaro qoplanish fazosi atom markazlarini tutashtiruvchi chiziqda yotsa hosil bo'ladi. Masalan, H_2 molekulasi (8.1-rasm) hosil bo'lishida ikkita s –elektronlarning o'zaro qoplanishi amalga oshadi.

s -orbitallarning elektronlari σ bog'lanishda ishtirok etadi:

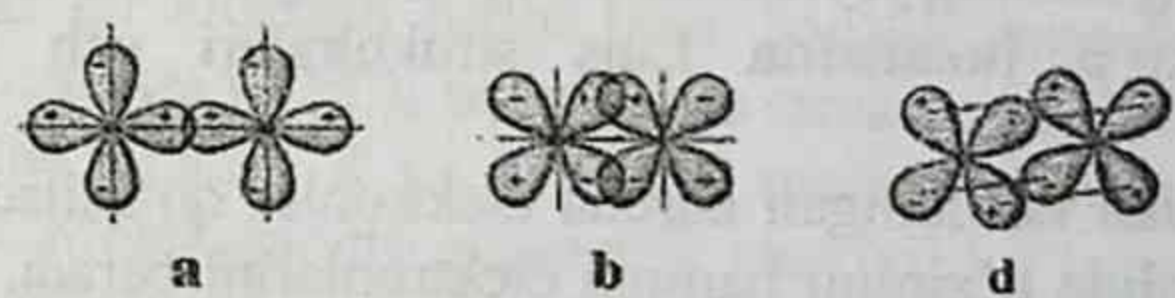
$H_2 \rightarrow H - H$



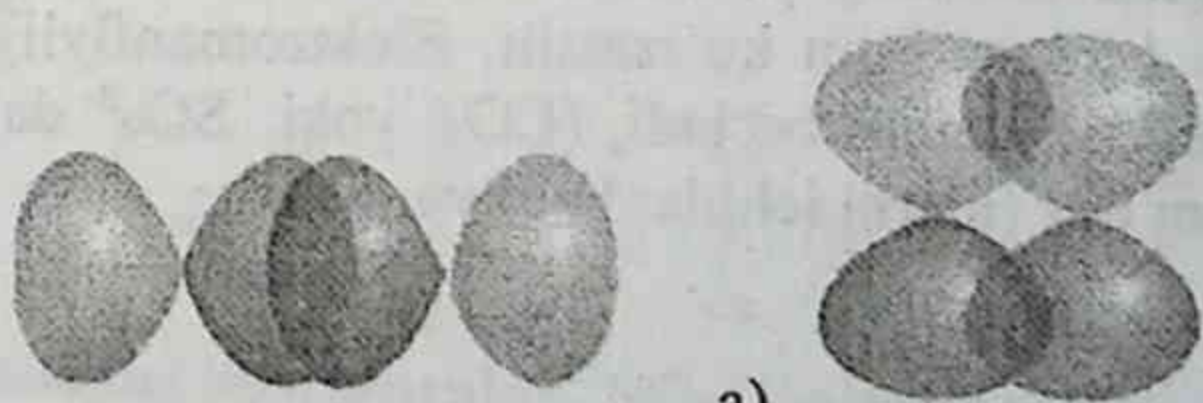
8.1-rasm. Vodorod molekulasi hosil bo'lishida atomlar elektron bulutlarining qoplanishi.
8.2-rasm. Ftor molekulasi uchun σ-bog' hosil bo'lishida elektron bulutlarni qoplanishi.

p - p bog'lanishda elektron bulutlarning qoplanish fazosi atom markazlarini tutashtiruvchi chiziqning ikki tarafida (8.2-rasm) yotadi . σ-bog'lanishda p-elektronlar ham ishtirok etadi. HF molekulasida vodorodning bitta s elektroni va ftorning p-elektroni bitta sigma bog' hosil qiladi. F_2 molekulasida ikkita p-elektron σ bog' hosil qilib ikkita atomni bog'laydi (8.2-rasm).

d - d bog'lanishda elektron bulutlarning to'rtta joyda qoplanishidan Δ -bog'lar hosil bo'ladi. d-elektronlar ham σ(a) , π(b)- va **Δ(d)** -bog'lar hosil qilishda (8.3-rasm) qatnashadi.



8.3-rasm. **σ-(a), π(b)-** va **Δ(d)-** bog'larning hosil bo'lishida d-elektron bulutlarning qoplanish sxemasi.



a) b)

8.4-rasm. Azot molekulasidagi 2p-elektron bulutlarning qoplanishi. a-oddiy bog'(σ), b-qo'sh bog'(π).

Azot molekulasining hosil bo'lishini ko'rib chiqamiz (8.4-rasm). Har bir azot atomi uchtadan p-elektronlarga ega. Elektron bulutlar o'zaro perpendikular uch xil yo'nalishda bir-birini qoplagan. Bu bog'lar bir xil emas: bittasi σ (a) ikkitasi esa π (b) bog'. Demak, azot molekulasining hosil bo'lishida uch bog' ishtirok etadi.

8.3. Luis strukturalari[5]

Luis taxminicha kovalent bog' ikki atom elektron juft hosil qilganida ular orasida bog' hosil bo'ladi. Bir juft elektron umumlashsa A—B, qo'sh bog'da ikki juft elektron umumlashsa A=B va uch juft elektrondan $A \equiv B$ hosil bo'ladi. Bog' hosil qilishda qatnashmagan elektronlar bo'limagan yoki erkin elektronlar deyiladi, Bo'linmagan elektronlar jufti atomlar bog'lanishida ishtirok etmasa ham, molekulaning shakli va uning kimyoviy xossalariga kuchli ta'sir etadi.

Oktet qoidasi. Turli-tuman molekulalarning hosil bo'lishini oktetlar qoidasi asosida tushuntirishni Luis aniqladi: **har bir atom qo'shni atom bilan 8 elektronli valent qavat hosil qilishga intiladi.**

Bu holat inert gazlar uchun yopiq elektron qavat s- va p-orbitallar hisobiga inert gaz konfiguratsiyasiga yetishga asoslanadi. Faqat bitta vodorod atomida s- qavatcha to'lishi uchun 2 ta elekron talab qilinadi.

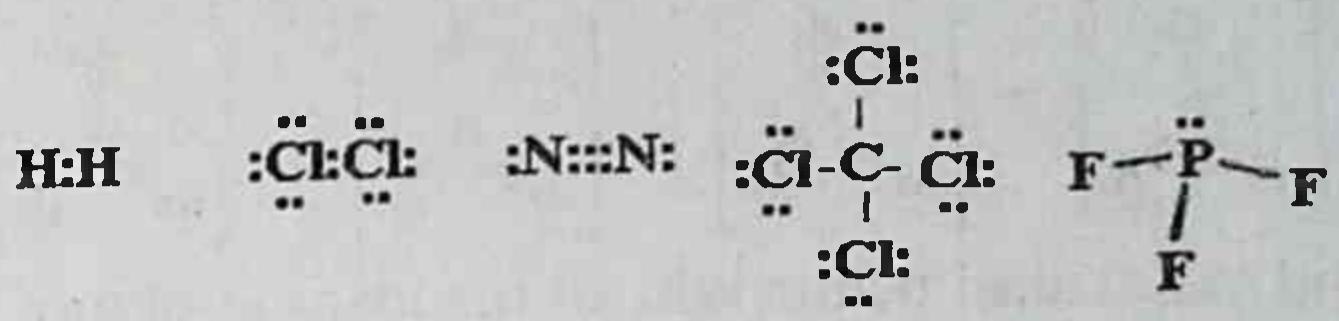
Oktetlar qoidasi Luyis strukturasi tuzishning eng oddiy usulini ifodalaydi, bunda bog'larning joylanishi va bo'linmagan elektronlar juftini aniq ko'rsatadi. Ko'p holatlarda Luis strukturalari uch bosqichda yasaladi:

– atom tomonidan beriladigan barcha elektronlar qo'shiladi. Har bir atom bog' hosil qilishda o'zining hamma elektronlarini beradi. (masalan, H- 1 ta elektron beradi va kislorod bo'lsa [He] $2s^2 2p^4$ — konfiguratsiya bo'yicha 6 ta elektron beradi). Ionning manfiy zaryadi undagi ortiqcha elektronni, har bir musbat zaryad bittaga elektron kamayishiga mos keladi;

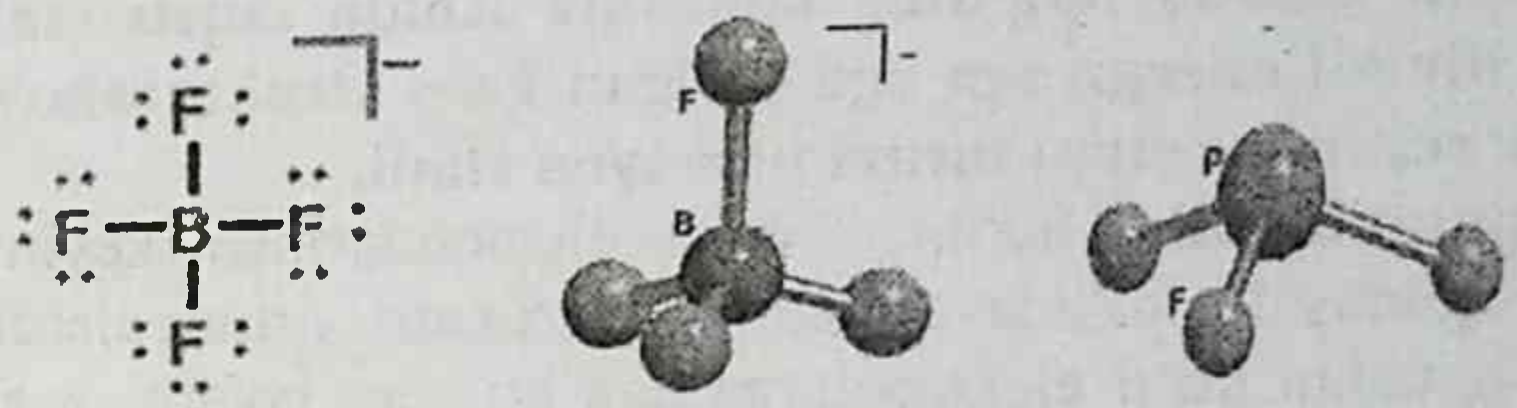
– kimyoviy belgilar shunday yozilishi kerakki, ularning joylanishi kimyoviy bog' hosil bo'lganligini ko'rsatsin. Elektromanfiyligi yuqori atom molekulada markaziy atom bo'ladi, (CO_2 yoki SO_4^{2-} da), yaxshi ma'lum istisnolar ham bor (ularni ichida H_2O va NH_3);

---

[5] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-108-110 с.



Luis strukturalari bo'yicha H_2, N_2, CCl_4 va PF_3 molekulalarini tuzilishi.

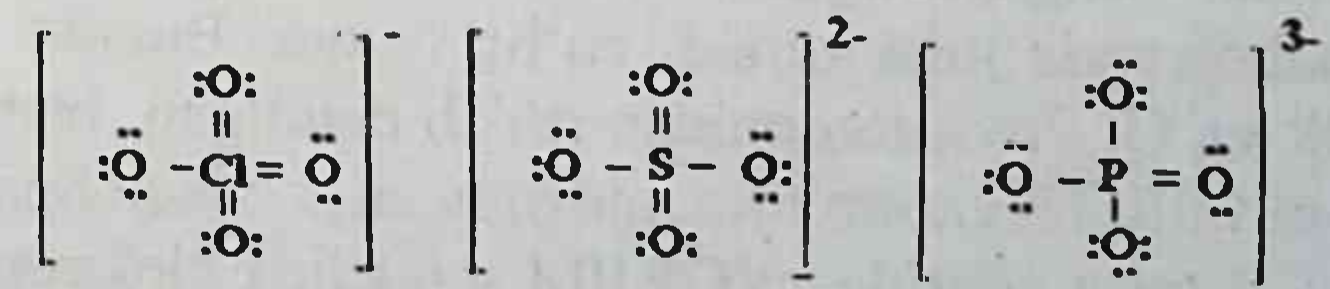


8.5-rasm. Luis strukturasi bo'yicha BF_4^- ionining tuzilishi va uning fazoviy modeli. PF_3 molekulasining fazoviy tuzilishi.

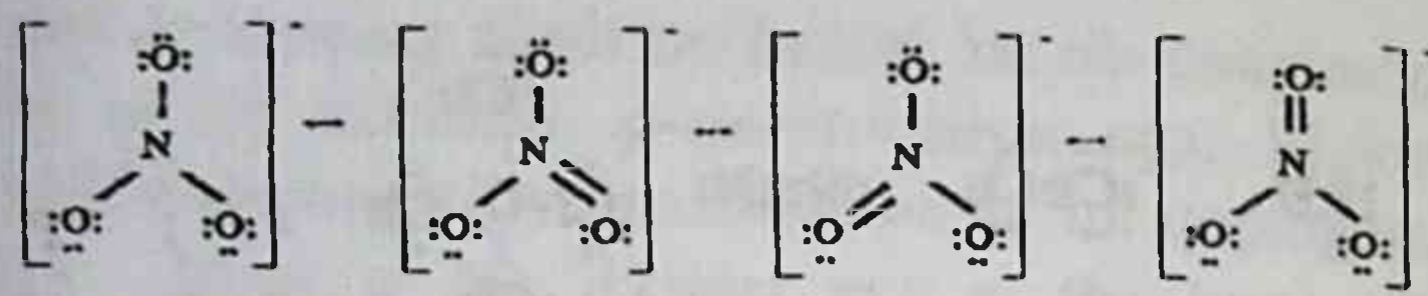
– elektron juftlarni shunday taqsimlash kerakki, atomlar orasida bitta juft elektron bo'lsin, keyin elektron juftlarni qo'shishni davom ettiriladi, agar bo'linmagan elektronlar jufti yoki karrali bog'lar bo'lsa, toki bunda oktet valent elektronlar hosil bo'lgunicha davom ettirish kerak. Har bir elektron juftni bitta bog'ga almashtirish mumkin. BF_3 elektron tuzulishi va PCl_3 uchun Luis strukturasi keltirilgan.

Oktetlar qoidasi 2 va 3 atomli molekulalarning tuzilishini to'g'ri ko'rsatadi. Molekulaning geometrik shaklini ko'rsata olmaydi. Masalan, BF_4^- ioni haqiqatda tetraedr, tekis kvadrat emas. PF_3 molekulasi trigonal piramida shaklda (8.5-rasm).

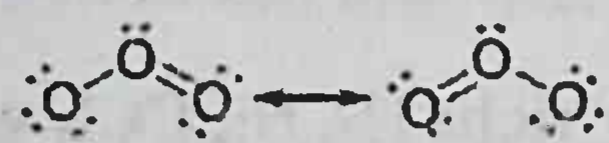
Kovalent bog' bo'lingan elektronlar jufti hisobiga hosil bo'ladi; atomlar valent qavatini oktetga to'lgunicha davom ettiriladi.



Rezonans strukturalar. NO_3^- ionining rezonans strukturasi to'rtta holatda keltirilgan: ulardan molekulada qisman qo'sh bog' bo'lishi mavjud holatlar imtiyozli holat hisoblanadi.



Kislorod molekulasi uchun ikki xil rezonans struktura mavjud:



Luis strukturalari orasidagi rezonans molekulaning hisoblangan energiyasini kamayishga olib keladi va bog'larni xarakterini modellaydi hamda bog'ning molekula ichida taqsimlanishiga olib keladi. Bir xil energiyaga ega bo'lgan Luis strukturalari eng katta baqaror rezonans strukturani namoyon etadi.

Gipervalentlik. Ikkinchi davr elementlaridan keyin keladigan oktetlar qoidasida ko'zda tutiladigan rezonans strukuralarda markaziy atomda 8 tadan ko'p elektronlarga ega bo'lgan holatni yuzaga kelishi gipervalentlik deyiladi. Neondan litiygacha oktetlar qoidasi to'g'ri keladi. Lekin keyingi davr elementlarida bu qoidadan chetlanish ro'y beradi. PCl_5 molekulasida har bir bog' uchun bir juft elektron hisoblanganda 10 ta elektron ishtirok etgan. SF_6 molekulasida bo'lsa markaziy atomda bog'lar hosil bo'lishida 12 ta elektron ishtirok etgan. Markaziy atomning bog' hosil qilishida 8 tadan ortiq elektronlar ishtirok etgan atomlar gipervalent atomlar deb ataladi.

Bu hodisa SF_6 uchun qo'shimcha elektronlar joylanishi mumkin bo'lgan band yetilmagan d-orbitallarni hisobga olish kerakligi bilan izohlanadi. Fosfor atomi vakant 3d orbitallarga 8 tadan ortiq elektronlarni qabul qilishi mumkinligi e'toborga olinadi.

8.4. Valent qavatchada elektron juftlarning itarilish modeli (VQEJIM)[6]

Valent qavatchada elektron juftlarning itarilish modeli (VQEJIM) — Luis fikrlaini kengaytirilgan shaklidir va u ko'p atomli molekulalar tuzulishini baholashda juda kerakli bo'lib chiqdi. Bunday qarash 1940-yil N. Sidjbik va G. Payll tomonidan ishlab chiqilgan hamda keyinchalik R. Gillepsi va R. Nayxolm tomonidan hozirgi bosqichga ko'tarilgan.

Birinchi taxmin sifatida VQEJIM modelida elektron bulutlarning zichlangan sohada bo'lingan, bo'linmagan, karrali bog'lar bir-biridan

[6] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 37-40.

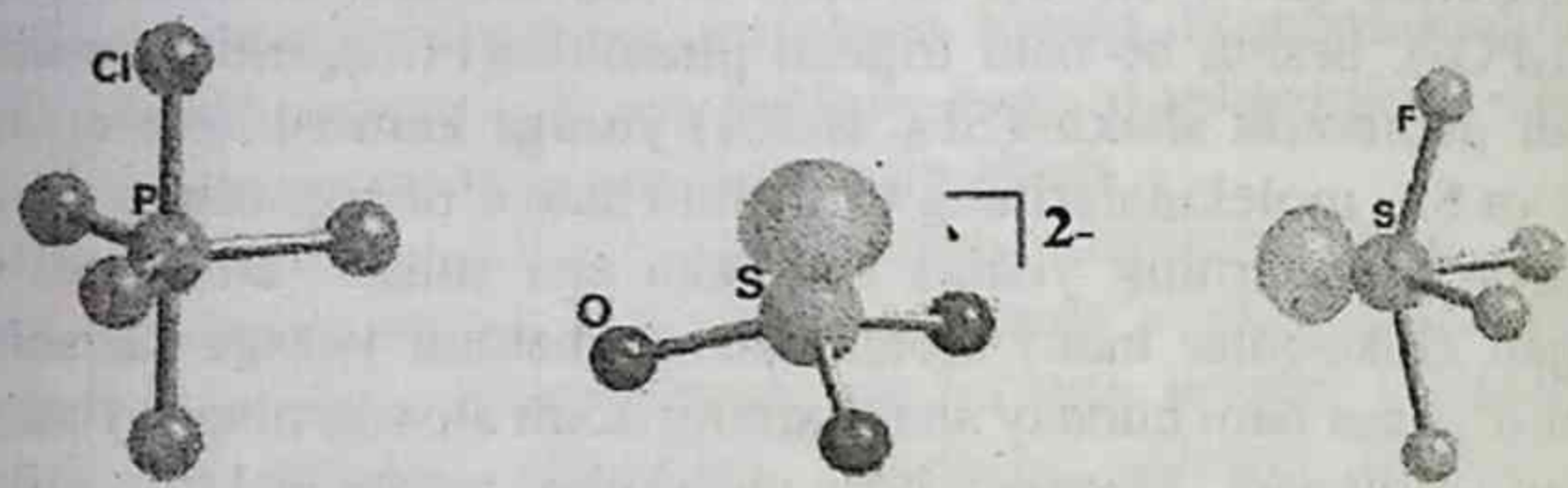
ancha uzoqda turib, ularning o'zaro itarilishi juda kam bo'lishi kerak. Misol uchun, 4 ta shunday bulut to'g'ri tetraedrning qirralarida joylashgan yoki 5 elektron bulut trigonal bipiramida qirralarini egallaaydi. Xullas, SF_6 molekulasida markaziy atom S oltita oddiy bog'ga ega, markaziy atom taxminan (haqiqatda ham) oktaedr shakliga ega, PCl_5 melekulasi bo'lsa 5 ta oddiy bog' bilan trigonal bipiramida hosil qilib bog'langan. Markaziy atomda elektron juftlar soni ikkita bo'lishi geometrik shaklni chiziqli bo'lishiga (HCN, CO_2), uchta bo'lishi tekis uchburchak (BF_3, HNO_3, H_2CO_3) to'rtta bo'lishi tetraedr (CH_4, H_2SO_4, H_3PO_4), beshta bo'lishi triginal piramida (PCl_5), oltita bo'lishi esa oktaedr geometrik shaklni(SF_6, H_5IO_6) yuzaga keltiradi (8.6-rasm). SO_3^{2-} ioni va SF_4 molekulalarining tuzilishini ham e'tiborga oling.

Elektron bulutlarning yuqori zichlikka ega sohasi (bo'lingan va bo'linmagan elektronlar ham) molekulaning shaklini yuzaga kelishida muhim rol o'ynasa ham bunday shakllarning nomi atomlarning joylanish tartibi bilan aniqlanadi. Masalan, NH_3 molekulasi to'rtta elektron juftga ega, lekin ulardan bittasi bo'linmagan elektronlar jufti, molekulaning o'zi bo'lsa trigonal piramida shakliga ega. N atomi qirralaridan birida bo'linmagan elektronlar jufti joylashgan. Xuddi shunday suv molekulasi ham elektron juftlarning tetraedrik joylashuviga ega, lekin markaziy atom ikki juft elektronga ega bo'lgani uchun joylashuv burchakli bo'lib qolgan.

VQEJIM modeliga ko'ra karrali bog'lar juda oddiy elektron zichlik yuqori bo'lgan soha deb qaraladi. Ana shu tufayli, 0 = C = 0 molekulasi chiziqli tuzilishga ega, chunki uglerod atomlari chiziqli joylashgan ikki joyda elektron zichligi yuqori bo'lgan sohaga ega. Bunday yondashuv rezonans nazariyasi duch keladigan qiyinchiliklardan xolidir. SO_4^{2-} ga to'g'ri keladigan ikkita luyis kislotalari (S atomi oktet elektronlarga ega va S da ikkita qo'sh bog' va ikkita oddiy bog' mavjud) taxminan tetraedrik shaklda bo'ladi.

VQEJIM modelida aks etgan holatlar muvaffaqiyat bilan ishlatilsa ham, elektron juftlarning ana shunday joylanishi to'g'risida aniq isbotlar mavjud emas. Buning ustiga asosiy molekulalarning geometrik shakllaridagi holatlar birmunch kam itarilishga ega, atom va molekulalarning umumiy energiyaning kamayishiga olib keladigan boshqacha muqobil holatlari ham mavjud. Misol uchun, kvadrat-piramidal joylashuv trigonal-bipiramidal joylashuvdan ancha kattaroq energiyaga egaligini e'tiborga olamiz

Yuqori elektron zichligini asosiy shaklini to'g'ri oldindan aytish juda oson emas, chunki juda ko'p konformatsion holatlar energiyalari bir-biriga yaqin energiyaga ega bo'ladi. Agar p-blok og'ir elementlari olinsa, bo'linmagan elektronlar jufti molekulaning shakli kamroq ta'sir etadi. Masalan, SeF_6^{2-} и TeF_6^{2-} ionlari Se va Te ham bo'linmagan elektronlar jufti bo'lishiga qaramasdan oktaedrik tuzilishga ega. Molekulaning geometrik shakliga ta'sir etmaydigan bo'linmagan elektronlar jufti steoxeometrik inert deb yuritiladi.



8.6-rasm. PCl_5, SO_3^{2-} ioni va SF_4 molekulalarining tuzilishi.

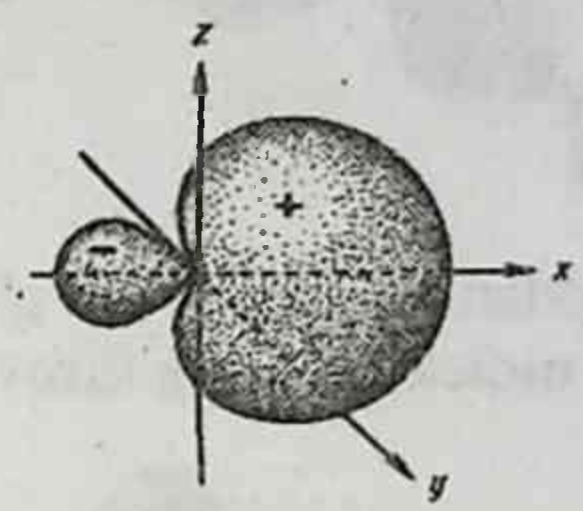
VQEJIM modeli elektron bulutlarning yuqori zichlikka ega bo'lgan sohasi bir-biridan imkoni boricha uzoqroq joylanishga intilishni taxminlaydi, molekulalarning geometrik shakli bo'lsa, olingan strukturada atomlarning joylanish tartibi bilan belgilanadi.

8.5. Gibridlanish nazariyasi

Atomlar orasidagi bog'lanish odatda har xil energetik holatlarda bo'lgan elektronlar orasida yuzaga keladi. Atom orbitallarning o'rniga hosil bo'lgan gibrid orbitallar molekula hosil qilishda bir-birini yaxshi qoplashi kimyoviy bog'ning mustahkam bo'lishiga va molekulaning energetik barqaror bo'lishiga sabab bo'ladi.

Valent orbitallarning gibridlanish nazariyasi 1934-yilda J.Sleter va L.Poling tomonidan ishlab chiqilgan. Bu nazariyaga ko'ra kimyoviy bog' aralash yoki gibrid orbitallar hisobiga amalga oshadi. Gibridlanish jarayonida orbitallarning energiyasi va shakli o'zgaradi. Gibrid orbitallarning qoplanishidagi yuza alohida olingan orbitallardan ko'ra ko'proq bo'ladi. Gibridlanish jarayonida dastlabki atom orbitallarning soni o'zgarmay qoladi.

sp- gibridlanish[7]. Masalan, **BeF_2** molekulasini (8.7- rasm) olsak. Har bir ftor atomi bittadan juftlashmagan elektronlarga ega. Bu elektron kovalent bog‘ hosil qilishda ishtirok etadi. Berilliy atomi qo‘zg‘almagan holatda juftlashmagan elektronlarga ega emas. Berilliy atomi qo‘zg‘algan holatga o‘tganda 2s holatda bir elektronga va 2p holatda bir elektronga ega bo‘lib, bu elektron bulutlarning qo‘shilishidan sp gibridlanish yuzaga keladi. Shunday qilib, berilliy xlorid molekulasi chiziqli tuzilishga ega. Valent bog‘lar orasidagi burchak 180 °. Shu tariqa yuzaga kelgan bog‘lanish sp-gibridlanish (8.7-rasm) deyiladi.



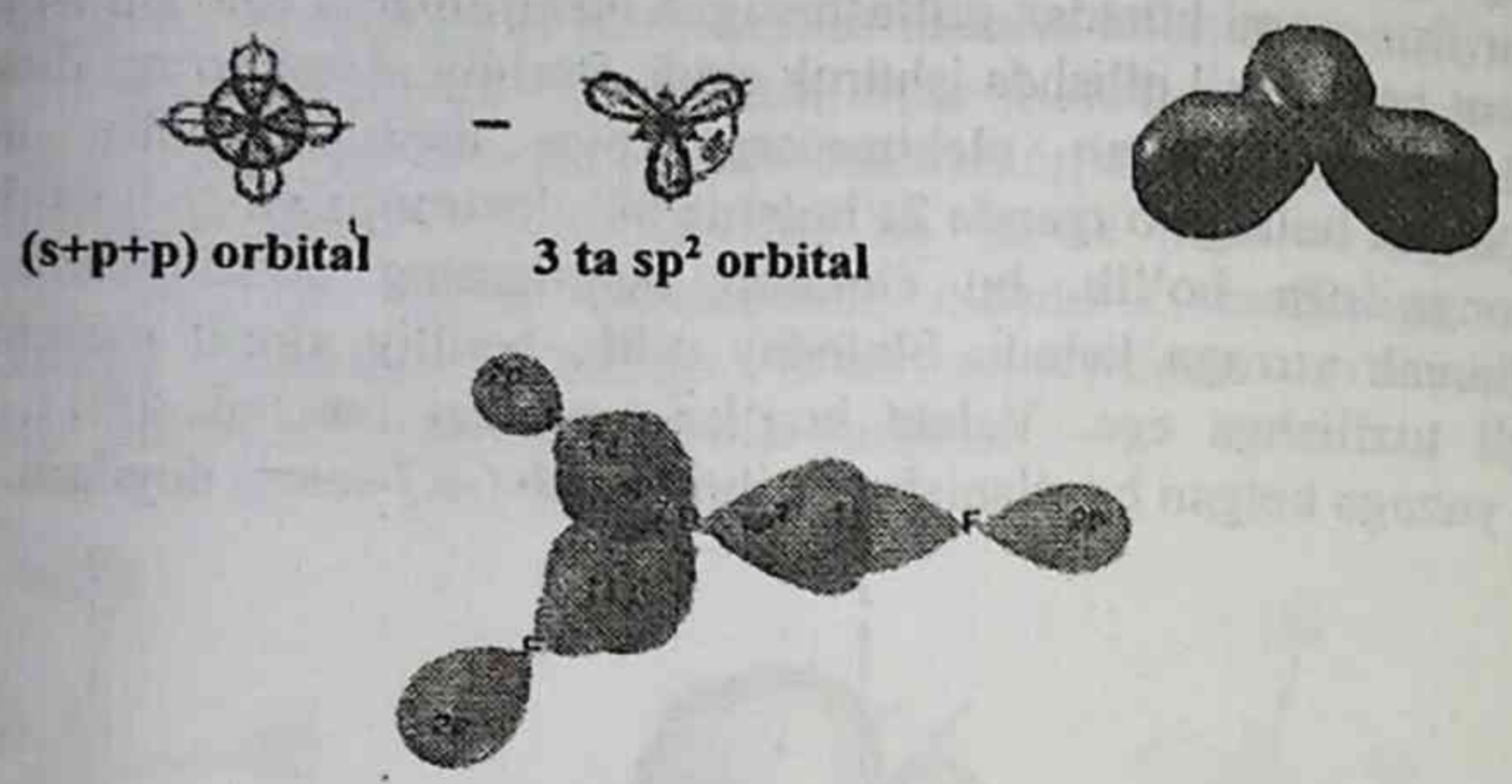
8.7- rasm. sp-gibrid orbitallarining alohida hosil bo‘lish sxemasi.

sp^2 gibridlanish. Bor ftorid molekulasida esa 1s va 2p orbitaldan uchta yangi sp^2 gibrid orbitallar hosil bo‘ladi. Bu yerda bog‘lar orasida hosil bo‘ladigan burchak 120° bo‘ladi. Agar gibridlanish bitta s va ikkita p orbitallar ishtirokida hosil bo‘lsa, bunday gibridlanish sp^2 gibridlanish (8.8-rasm) deyiladi. BCl_3, SO_3, $CH_2{=}CH_2$ molekulalarida sp^2 gibridlanish mavjud.

sp^3-gibridlanish. Metan va uglerod(IV) xlorid molekulalarida esa bog‘lanish hosil qilishda markaziy atom uglerod bo‘lib, u qo‘zg‘algan holatda bir s va uchta p elektronga ega. Shuning uchun ham metanda markaziy atom sp^3 (8.9-rasm) gibridlangan. Molekula tetraedrik tuzilishga ega, valent burchaklar bo‘lsa 109°28' ni tashkil etadi(8.9-8.13-rasm).

8.8-rasm. s va p –orbatallardan sp gibrid orbitallarning hosil bo‘lishi va $BeCl_2$ molekulasining chiziqli tuzilishi.

[7] Silberberg Martin S., Prinsciples of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed.Piblished McGraw Hill, New York, 2013. P.337-338.



8.9-rasm. 1s va 2 p orbitaldan 3 ta bir xil sp^2 gibrid orbitallarning hosil bo'lishi BF_3 molekulasining fazoviy tuzilshi.

8-10-rasm. Bitta s va 3 ta p-orbitaldan to'rtta yangi gibrid orbitallarning hosil bo'lishi va metan molekulasining fazoviy tuzilishi.

Turli molekulalarning geometrik shakli va gibridlanish turi

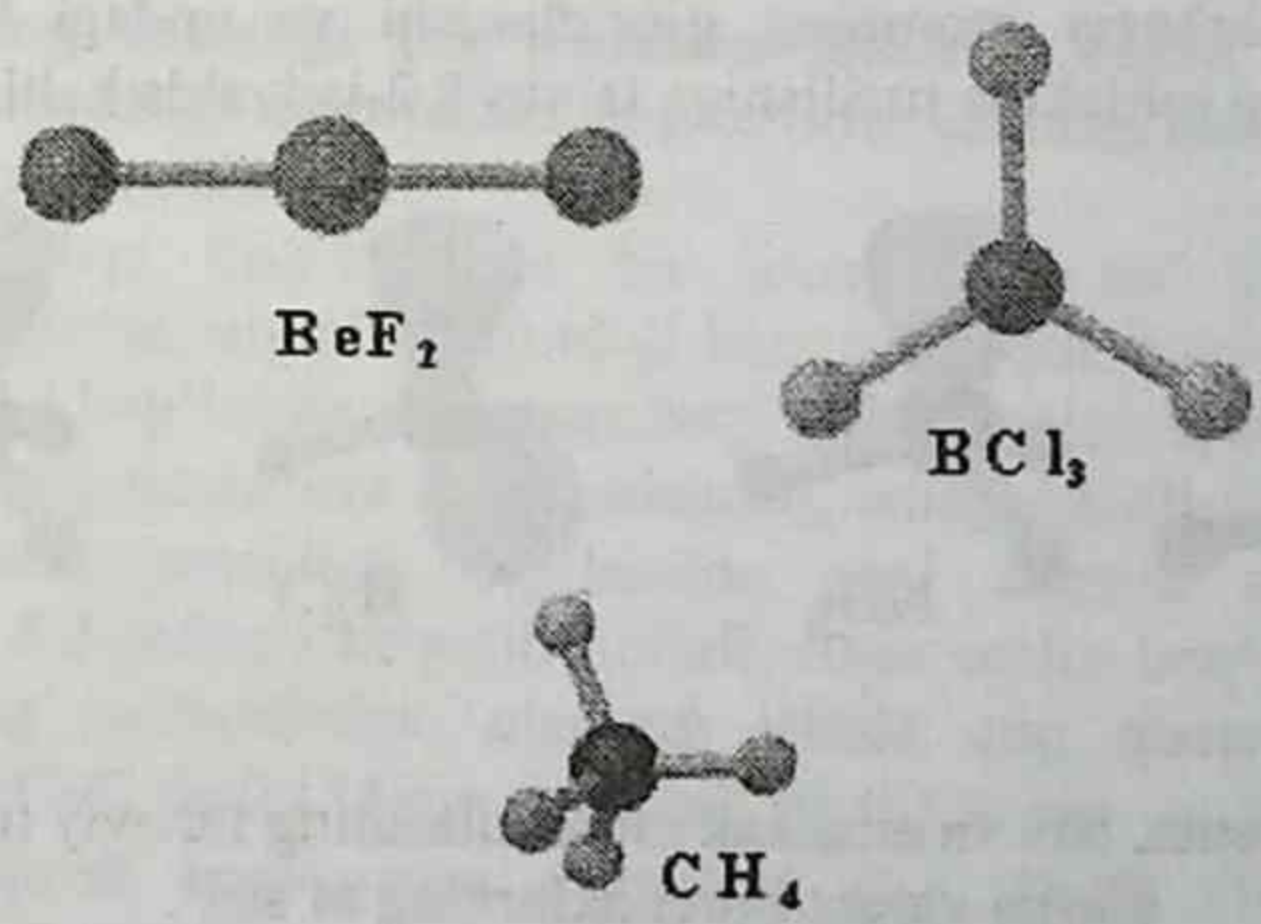
8.2-jadval

Gibridla-nish turlari	Molerkulaning geometrik shakli	Markaziy atomning joylanishi	Valent burchak,°	Misollar
sp	Chiziqli	A-E-A	180	F-Be-F
sp	Chiziqli	A-E-A	180	O=C=O
sp	Chiziqli	A-E-B	180	H-C≡N
sp^2	Tekis uchburchak	EA_3	120	BCl_3, SO_3, BF_3
sp^2	Burchakli	$EA_2(:)$ $EA_2(:)$	120dan kam	SO_2

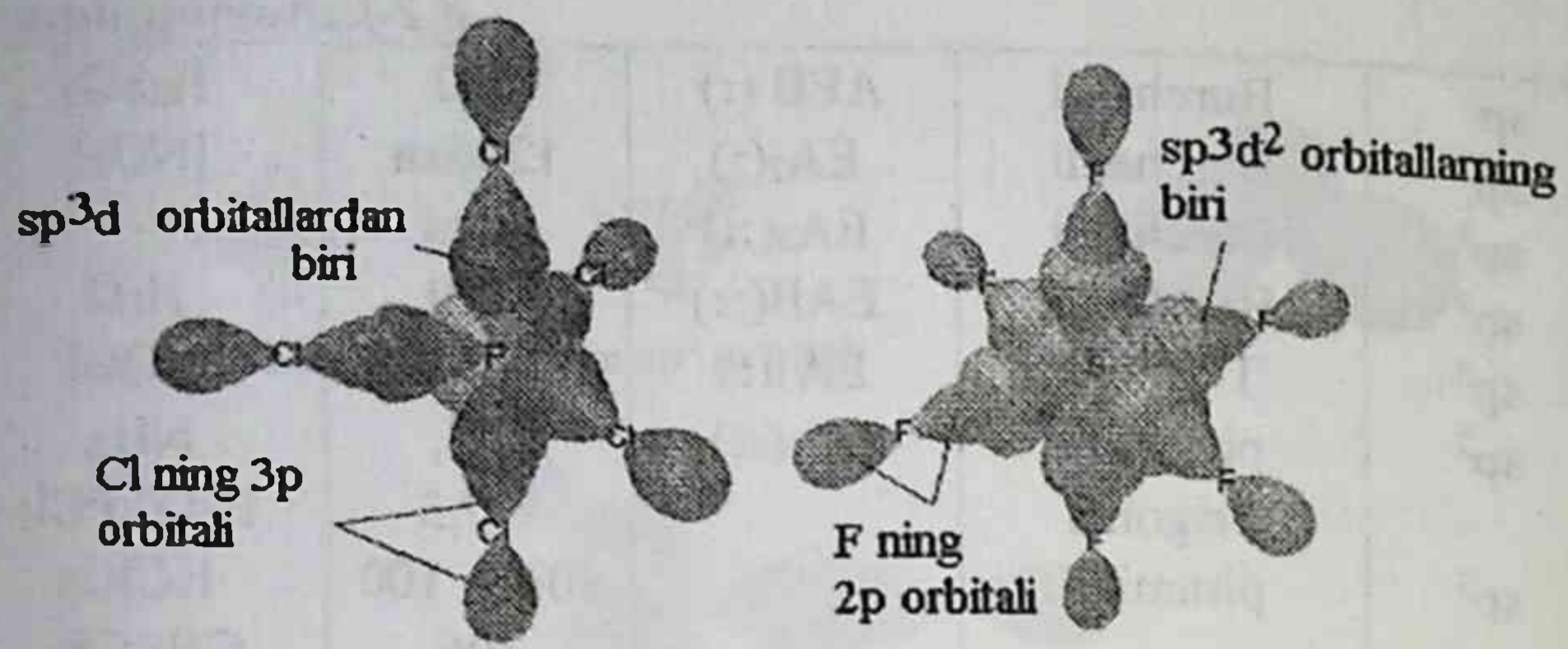
8.2-jadvalning davomi

sp^2	Burchakli	AEB (:)	130	H_2SO_3
sp^2	Burchakli	EA_2(:)	120dan kam	$[NO_2]^-$
sp^3	Burchakli	EA_3(::)		
sp^3	Burchakli	EAB(::)	120	H_2O
sp^3	Trigonal piramida	EA_3(:)	104,5	HOCl
sp^3	Trigonal piramida	EA_3(::)	104, 107,3	NH_3, H_3O^+,PCl_3
sp^3			104,5; 100 106	$HClO_3$ CH_4,CF_4,
sp^3	Tetraedr	EA_4	109°28	CCl_4, SiH_4,$SiCl_4$
	Tetraedr	EABCD	109°28	$HClO_4$, H_3PO_4 H_2SO_4 $[Pt(NH_3)_2]Cl_2$
dsp^2	Tekis kvadrat	EA_2B_2		PF_5,PCl_5
sp^3d	Triginal bipiramida	EA_5		$K_3[Fe(CN)_6]$
sp^3d^2	oktaedr	EA_6		$Ba_2[XeO_6]$,SF_6

(:) bo'linmagan elektronlar jufti.



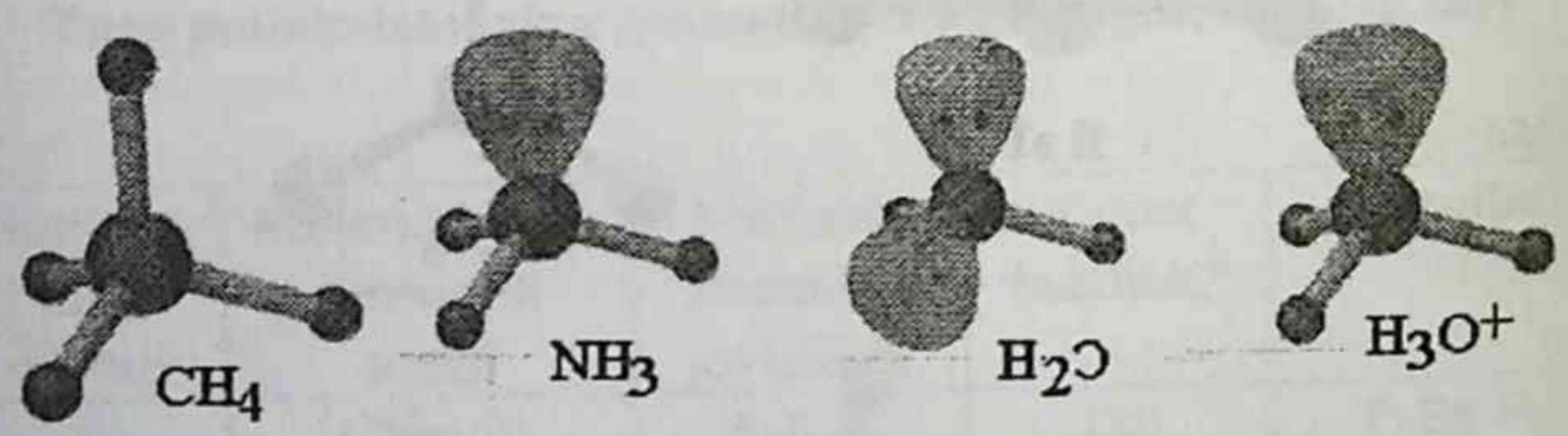
8.11-rasm. BeF_2, BCl_3 va CH_4 molekulalari atomlarining fazoviy modeli.



8.12-rasm. PCl_5 molekulasining fazoviy tuzilishi. Bunda 5 ta sp^3d orbitallar markaziy atom fosforga tegishli va xlorning p-orbitallari bilan bog'langan.

8-13-rasm. SF_6 molekulasining fazoviy tuzilishi. Oltingugurtning oltita sp^3d orbitallari ftorning 2p orbatallari bilan bog'langan.

Markaziy atomdagi bo'linmagan elektronlar juftining molekula tuzilishiga ta'siri. Metan, suv va ammiak molekulalari (8.14-rasm) valent burchaklar qiymati metanda 109°28', ammiakda 107,5 ° va suvda 104,5 °. Valent bog'lanishlar nazariyasiga ko'ra buning sababi, markaziy atomdagi bo'linmagan elektron juftlarning ta'siridir. Ammiak va suv qatorida markaziy atomdagi bo'linmagan elektronlar jufti bir juftdan to ikki juftgacha ortadi. Ana shu valent burchaklarda qisqarish kuzatiladi. Markaziy atomning gibridlanishi va undagi bo'linmagan elektronlarning molekula tuzilishiga ta'siri 8.2-jadvalda keltirilgan.



8-14-rasm. Metan, suv va ammiak molekulasining fazoviy modellari va ularga valent burchaklarning ta'siri[8].

[8]Silberberg Martin S., Prinsciples of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed.Piblished McGraw Hill, New York, 2013. P.315-320.

sp – gibridlanish kuzatilgan BeF_2, CO_2 molekulalari chiziqli tuzilishga ega valent burchaklar 180° ga teng. Agar markaziy atom atrofida EA_3 holatda bog'lanish amalga oshsa, markaziy atomning hosil qilgan burchaklari tekis uchburchak bo'lib, burchak 120° ga teng. Bunday molekulalar odatda qutbsiz tabiatga ega. Masalan, BF_3, SO_3 va boshqalar.

Agar markaziy atom atrofida ikkita bir xil atom joylashgan va markaziy atomda bir juft bo'linmagan elektron mavjud ($:EA_2$) bo'lsa, burchaklar o'zgarib molekula qutbli bo'lib qoladi. Shunday bog'lanish SO_2, NO_2, H_2SO_3 va HNO_2 molekulalarida kuzatiladi.

sp^3 gibridlanish markaziy atom to'rtta bir xil yoki har xil atomlar bilan o'ralganda va bog'lanmagan elektronlar jufti bo'lmaganda hosil bo'lsa (CCl_4, CF_4, CH_4, $HClO_4$, H_2SO_4, H_3PO_4), markaziy atom atrofida undan kamroq atomlar joylashsa ham gibridlanish sp^3, lekin markaziy atomdagi bo'linmagan elektronlar jufti hisobiga valent burchaklarda (8.2-jadval) o'zgarish kuzatiladi (NH_3, HClO, $HClO_2$, H_3O^+, PCl_3) .

8.6. Kimyoviy bog'ning asosiy tavsiflari

Kimyoviy bog'ni tavsiflaydigan kattalikar qatoriga bog'ning uzunligi, bog'lar orasidagi burchak (valent burchaklar), bog'lanish energiyasi va bog'lanish tartibi kiradi.

Bog'ning uzunligi bog'lanishda ishtirok etgan atomlarning yadrolari orasidagi masofadir. Bog'larning uzunligi nanometrda (nm) yoki A° da o'lchanadi.

Atomlardagi bog'lanishda bir atom turli xil atomlar bilan bog'langan bo'lsa, ularning uzunligi ham o'zgaradi. Masalan, **C-F, C-Cl, C-Br, C-I** bog'larida eng qisqa bog' **C-F** hisoblanib, uning uzunligi 0,138 nm , eng uzuni esa **C-I** hisoblanib, uning uzunligi 0,214 nm ga teng. Atomlar orasidagi bog'larning soni ortgani sari ularning qisqarishi (8.3-jadval) ko'rinib turibdi. Agar oddiy bog', qo'sh bog' va uch bog' solishtirilsa, ularning ichida eng qisqasi uch bog' hisoblanadi(**C-C** da 0,154 nm dan **C≡C** da 0,120 nm gacha o'zgaradi). Oddiy va qo'sh bog'larning o'zgarishi **C-F, H-H, O=O** va **N≡N** qatorda hisobga olinsa, bog'larning uzunligi 0,142; 0,074; 0,0121; 0,110 nm gacha kamayadi.

Kimyoviy bog'larning uzunligi va bog'lanish energiyasi

8.3-jadval

Bog'lanish turlari	Birikmalar	Bog'larning uzunligi, nm	Bog'lanish energiyasi, kj/mol
C-C	alkanlar	0,154	486,2
C=C	alkenlar	0,134	587,3
C≡C	alkinlar	0,120	822,1
F-F	F_2	0,142	155
H-H	H_2	0,074	436
O=O	O_2	0,121	493,6
N≡N	N_2	0,110	945,3
C-F	CHF_3	0,138	486,1
C-Cl	$CHCl_3$	0,176	316,8
C-Br	CBr_4	0,194	264,4
C-I	CI_4	0,214	197,3
C-0	CO_2	0,116	798,8
0-H	H_2O	0,095	460,2
S=0	SO_2	0,143	526,2
N-H	NH_3	0,101	384,6
N=0	NO	0,115	624,5

Bog'larni hosil qilishda har xil atomlar qatnashganda ham ularning orasidagi bog'lar uzunligi har xil ekanligini ko'rish mumkin: **C-O, O-H, S=O, N-H, N=O** bog'larining uzunligi mos ravishda 0,116; 0,095; 0,143; 0,101; 0,115 nm ni tashkil etadi.

Kimyoviy bog'ni uzish uchun zarur bo'ladigan eng kam energiyaga bog'lanish energiyasi deyiladi.

Bog'lanish energiasi kJ/molda o'lchanadi. Bog'lanish energiyasi qancha katta bo'lsa, bog' shuncha mustahkamdir. Agar oddiy, qo'sh bog' va uch bog' solishtirilsa, ularning ichida eng bog'lanish energiyasi yuqorisi va mustahkami uch bog' hisoblanadi. Masalan, **C-C, C=C, C≡C** qatorida 486,2 kJ/mil dan 945,3 kJ/mol gacha o'zgaradi. Agar bog'lanuvchi atomlarning turi o'zgarishi bilan bog'ning barqarorligi ham o'zgaradi. Masalan, **C-F** va **C-I** bog'larining barqarorligi solishtirilsa, ularning ichida eng barqarori **C-F** bog'idir (486,1 kJ/mol).

Kimyoviy bog'lanishlar orasidagi burchak valent burchaklar deyiladi.

Kimyoviy bog'lanishlar yoki valent burchaklar molekulalarning fazoviy tuzilishiga bog'liq. Molekulada bog'lanmagan elektronlar juftini bo'lishi valent burchaklarga ta'sir etadi (8.14-rasm).

Masalan, suv burchakli tuzilishga ega. Valent burchaklar 104,5 °. Suv molekulasida ikki juft bo'linmagan elektronlar jufti bor. Ammiakda bo'linmagan elektronlar jufti faqat bir juft, shuning uchun valent burchaklar 107,5°. Metan molekulasida bo'lsa bo'linmagan elektronlar jufti yo'q shu tufayli valent burchaklar 109°28'. Markaziy atomdagi bo'linmagan elektronlar juftini ortishi valent burchaklarni kamayishiga olib kelar ekan.

Atomlarning orasidagi bog'lanishlar soni bog'ning karraligidir. Bunday bog'lanishlar bir bog', ikki bog' (qo'sh bog') yoki uch bog' bo'lishi mumkin. Bog'lanish karraligining ortishi bog'ning qisqarishiga va uning bog'lanish energiyasining ortishiga olib keladi. Oddiy bog'dan ko'ra qo'sh bog', undan ko'ra uch bog'ning uzulishi qiyin. Shuning uchun ham azot molekulasi kimyoviy reaksiyalarga qiyin kirishadi. Uni uzish ancha mushkul hisoblanadi.

8.7. Molekular orbitallar usuli

Valent bog'lanishlar usuli, elektron orbitallarning gibridlanish usuli bilan uyg'unlashgan holda turli-tuman moddalarning tuzilishi, molekuladagi valent bog'larning yo'nalishi, molekulalarning geometriyasini juda ko'p moddalar uchun to'g'ri tushuntiradi. Valent bog'lanishlar usuli quyidagi kamchiliklarga ega:

– ba'zi moddalarda elektron juftlar yordamisiz bog'lanish yuzaga kelib chiqadi. Masalan, XIX asrning oxirida Tomson molekular vodorod ionini vodorod (H_2^+)molekulasini elektronlar bilan bombardimon qilib oldi. Bunga asoslanib 2 yadro bir-biri bilan birgina elektron yordamida bog'lana oladi degan xulosa kelib chiqadi;

– tarkibida toq elektronlar bo'lgan moddalargina magnitga tortiladi. Kislorodni valent bog'lanishlar usuliga asoslanib, unda toq elektronlar borligini ko'rsata olmaymiz. Lekin kislorod qattiq holda magnitga tortiladi. Buni valent bog'lanishlar usuli tushuntirib beraolmaydi;

– erkin radikallar tarkibida ham juftlashmagan elektronlar bo'ladi;

– benzolga o'xshash aromatik uglevodorodlarning tuzilishini valent bog'lanishlar tushuntirib bera olmaydi;

molekula hosil bo'lishida toq elektronlarning rolini ko'rsatadigan nazariya 1932- yilda Xund va Malliken tomonidan yaratilgan bo'lib, bu nazariya molekular orbitallar nazariyasi nomini oldi.

Molekular orbitallar nazariyasini yaratishda atom orbitallarning tuzilishi haqidagi kvant-mexanik tasavvurlarni molekula tuzilishi uchun qo'llash mumkin deb hisoblandi.

Farqi shundaki, atom bir markazli (bir yadroli) sistema bo'lsa, molekula ko'p markazli sistemadir. Bu nazariyaga ko'ra, har qaysi elektron molekuladagi barcha yadro va ko'p markazli orbitallar ta'sirida bo'lishi e'tiborga olinadi.

Molekular orbitallar (MO) usulining bir necha turlari bor. Atom orbitallarining chiziqli kombinatsiya usuli (AOCHK) eng ko'p qo'llaniladi. Bu usulda elektronning molekular to'lqin funksiyasi, o'sha molekulani tashkil etgan barcha atomlardagi elektronlarning to'lqin funksiyalaridan kelib chiqadigan chiziqli kombinatsiya, ya'ni molekular orbitallarni tasvirlovchi funksiyalarni molekulani tashkil etgan atomning funksiyalarini bir-biriga qo'shish va bir-biridan ayirish natijasida topiladi.

Agar biz tarkibida bitta elektron va ikkita yadro bo'lgan molekulani nazarda tutsak, ayni sistemada elektron harakatini ikkita to'lqin funksiya bilan izohlash mumkin.

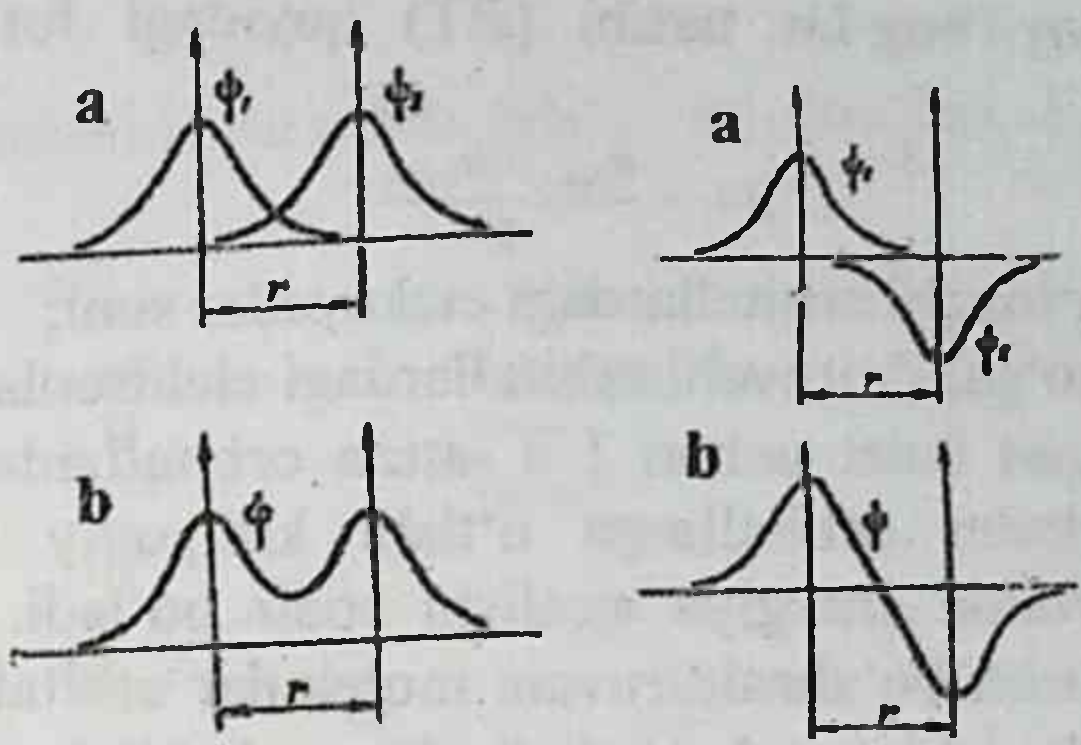
Bog'lovchi simmetrik funksiya: $\omega_1 = C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2$

Bo'shashtiruvchi antisimmetrik funksiya: $\omega_2 = C_1 \varphi_1 - C_2 \varphi_2$

C_1, C_2 – koeffitsiyentlar; φ_1, φ_2 – ayni elektronning birinchi va ikkinchi yadroga oid to'lqin funksiyalari; ω_1 – simmetrik funksiya (8.15- rasm a va b chapdagi); ω_2 – antisimmetrik funksiya (8.15-rasm a va b –o'ngda) hosil bo'ladi.

Agar elektron bog'lanayotgan atomlar yadrolaridan tashqarida joylashgan bo'lsa, elektron bulut yadrolar orasida zichlana olmaydi, binobarin yadrolar bir-biridan uzoqlashadi. Elektronning bunday holatiga bo'shashtiruvchi orbital mos keladi. Bunday molekular orbitalda ikkita yadro oralig'ida elektronlarning zichligi juda kichik bo'ladi. Bunday orbital molekulaning turg'unligini kamaytiradi.

Agar elektronning harakati simmetrik funksiya bilan ifodalansa, elektron buluti yadrolar orasida juda zich holatni egallaydi, buning natijasida yadrolar bir-biriga tortiladi va ular o'zaro birikadi. Bu orbital bog'lovchi orbital deb atalib, bir xil zaryadga ega bo'lgan zarrachalar – yadrolarni bir-biridan itarilishini kuchsizlantirib, kimyoviy bog'lanishni kuchaytiradi.



8.15-rasm. 1s-atom orbitallardan bog'lovchi (chapdagi a va b) va bo'shashtiruvchi (o'ngdagi a va b) orbitallarning hosil bo'lishi.

Molekulaning barqaror yoki barqaror emasligi, uning tarkibidagi bog'lovchi va bo'shashtiruvchi elektron orbitallarning nisbiy miqdoriga bog'liq bo'ladi. Agar sistemada birgina bo'shashtiruvchi orbital hosil bo'lsa, u bir bog'lovchi orbitalning ta'sirini yo'q qiladi.

Molekular orbitallar usulida molekula tarkibidagi elektronlarning o'zaro ta'siri e'tiborga olinmaydi. Atomda har qaysi elektron orbital **s**, **p**, **d**, **f** harflar bilan ifodalangani kabi, molekular orbitallar ham σ, π, λ va φ harflari bilan belgilanadi. Atom orbitaldagi elektronning energiyasi bosh va orbital kvant sonlarga bog'liq bo'lib, magnit kvant songa bog'liq emas. Molekular orbitaldagi elektronning energiyasi ayni orbitalning yo'nalishiga, ya'ni magnit kvant songa ham bog'liq, chunki molekulada yadrolarni bir-biriga bog'lab turgan yo'nalish boshqa yo'nalishlardan farq qiladi.

Molekulada elektronning harakat momenti proyeksiyasini atom yadrolarini bo'shashtiruvchi o'qqa nisbatan kattaligini xarakterlash uchun magnit kvant soni **m** ga o'xshash molekular kvant son - λ kiritilgan. λ = **0**, bunday holat σ holat deyiladi, bu holatni qabul qiladigan elektronlarning maksimal soni 2 ga teng.

λ = ±**1** bo'lsa, π holat deyiladi. Bu holatda eng ko'pi bilan 4 ta elektron joylanishi mumkin.

Molekular orbitallarning elektronlar bilan to'lib borishi ham xuddi atom orbitallardagi kabi Pauli prinsipiga va Xund qoidasiga bo'ysunadi. MO usulida bog'lovchi orbitallardagi elektronlar soni bo'shashtiruvchi orbitallardagi elektronlar sonidan ko'p bo'lsa, kimyoviy bog' hosil

bo'ladi. Kimyoviy bog'lar tartibi (BT) quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$B.t. = \frac{n_{bog'} - n_{bo'sh}}{2}$$

$n_{bog'e}$ – bog'lovchi orbitallardagi elektronlar soni;

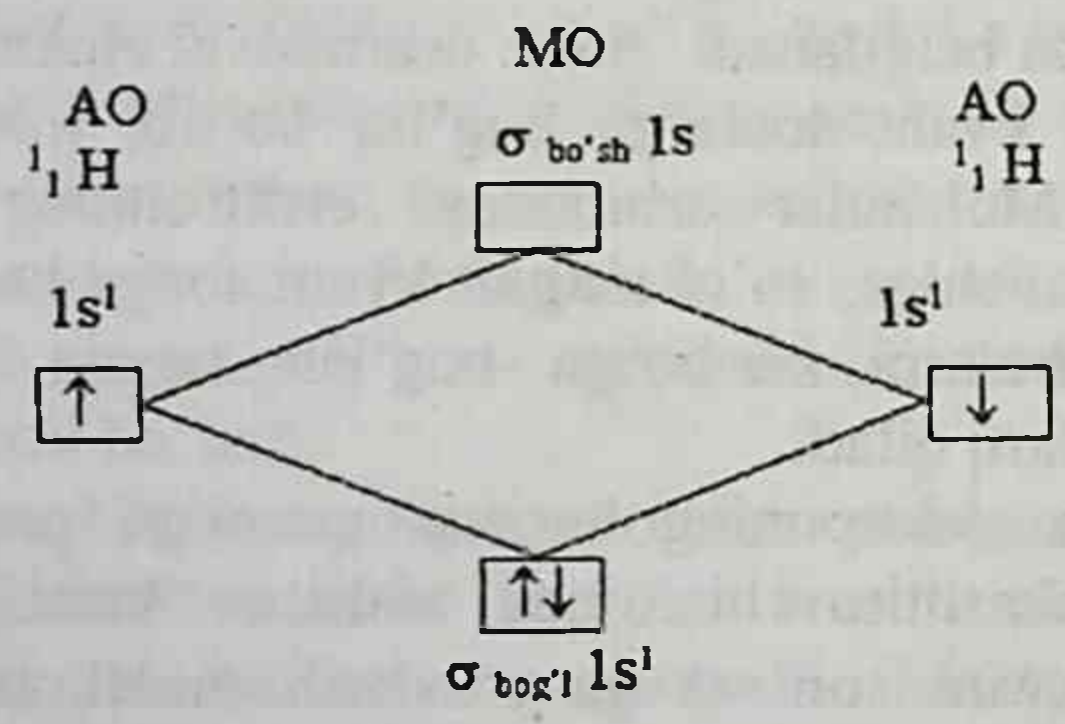
$n_{bo'shash\ e}$ – bo'shashtiruvchi orbitallardagi elektronlar soni.

$\lambda = 0$, bo'lgan holat uchun 1 s -atom orbitallardan elektronlarni bog'lovchi molekular orbitallarga o'tishi kimyoviy bog'ni yuzaga keltiradi va jarayonda energiya ajralishi sodir bo'ladi. Agar 1s atom orbitallardan elektron bo'shashtiruvchi molekular orbitallarga o'tganida esa energiya sarflanishi kerak bo'ladi. Shu sababli ham $\sigma_{bog'l.}$ 1s ga elektron joylanishi kam energiya talab qiladi.

1. Vodorod molekulasining hosil bo'lishini molekular orbitallar usulida quyidagicha tushuntirish mumkin: Ikkita vodorod atomining har biri 1s elektronga ega va bittadan elektron orbital mavjud. Molekular orbitallarda ham bitta bo'shashtiruvchi va ikkinchisi bog'lovchi orbitalga ega bo'lib, ikkala elektron ham bog'lovchi orbitalga joylashadi:

$$2H(1s^1) \rightarrow H_2[\sigma_{bog'l}\ 1s)^2]$$

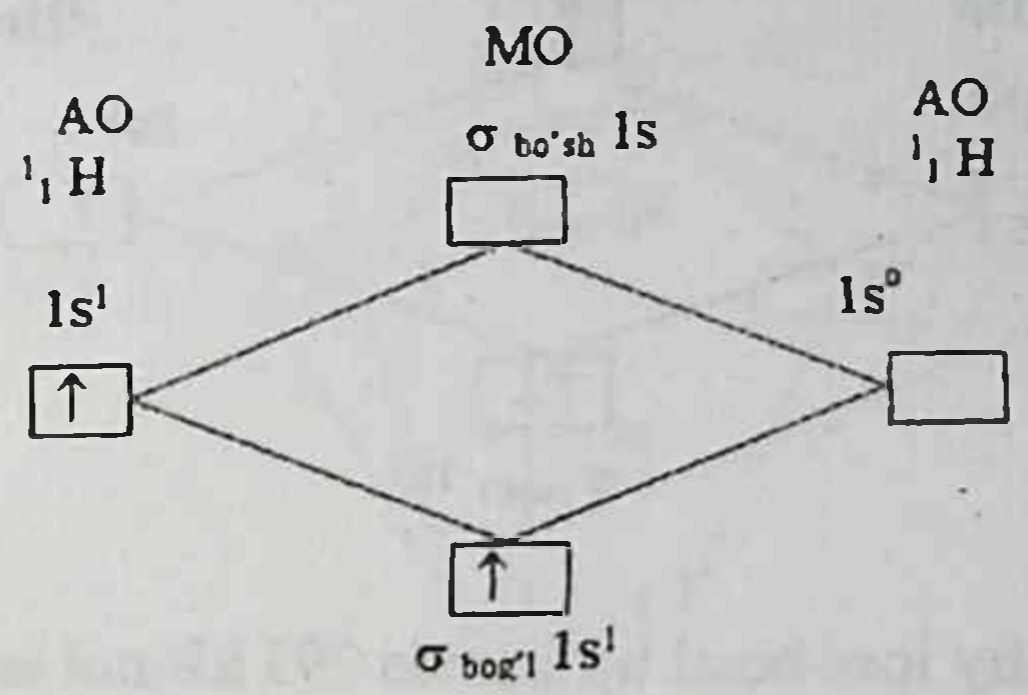
bog'lanish tartibi 1 ga teng: $B.t. = \frac{n_{bog'l} - n_{bo'sh}}{2} = \frac{2-0}{2} = 1$



Vodorod molekulasini hosil bo'lishida 435 kJ/mol issiqlik ajralib chiqadi. Demak, bog'lovchi orbitallarda birgina elektron bo'lsa ham u bog'lanishni yuzaga keltiradi. Shuning uchun ham molekular orbitallar usuli birgina elektron bilan ham bog'lanishlar yuzaga kelishini tushuntira oladi.

2.Molekular vodorod ioni. Agar H_2^+ ionining hosil bo'lishi qaralsa, $H(1s^1)+H^+(1s^0) \rightarrow H_2^+[(\sigma_{bog'1}s^1)]$. Bu holda molekula hosil bo'lishida birgina elektron ishtirok etgan va u ham bog'lovchi orbitalga joylashgan.

Molekular vodorod ioni uchun (H_2^+) , $B.t. = \frac{n_{bog'l} - n_{bo'sh}}{2} = \frac{1-0}{2} = 0,5$ (1 - 0)

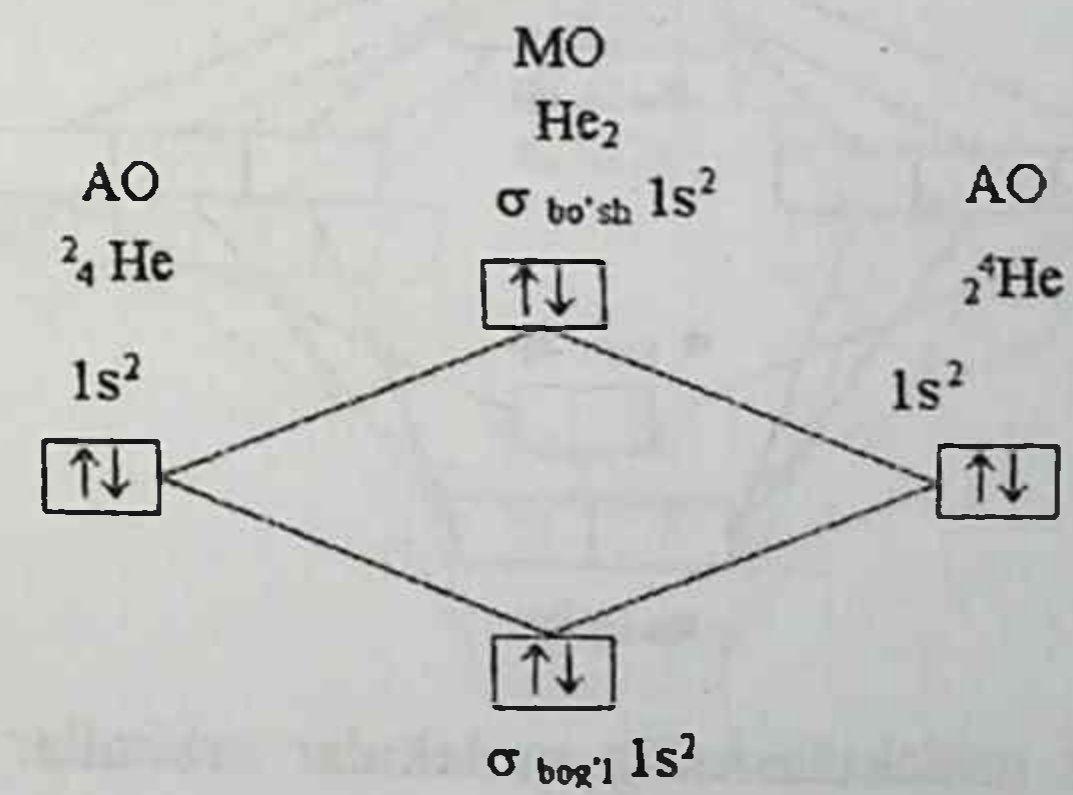


1. He_2 molekulasini hosil bo'lishida har bir geliy molekulasidan ikkitadan elektron ishtirok etib, ulardan ikkitasi bog'lovchi orbitalga va ikkitasi bo'shashtiruvchi orbitalga qo'yiladi.

$H(1s^2)+He(1s^2) \rightarrow He_2[(\sigma_{bog'l}\ 1s)^2(\sigma_{bo'shash}\ 1s)^2]$.

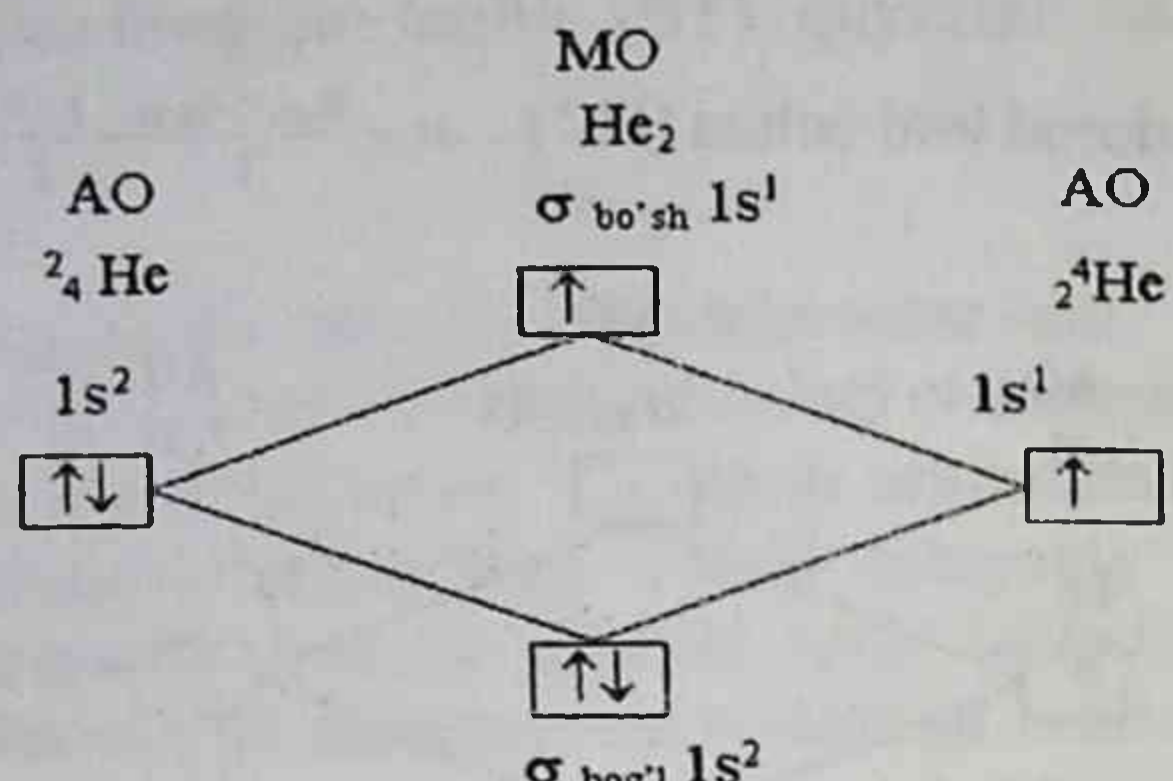
Bu jarayonda ham 259 kj/mol issiqlik ajralib chiqadi.

Bu molekulani hosil bo'lishida bir bog'lovchi orbital ta'sirini ikkinchi bo'shashtiruvchi orbital yo'qqa chiqargani uchun, He_2 dagi bog'lanish tartibi : **B.t= 2-2/2=O** , ya'ni bunday molekula mavjud emas. Geliy molekulasining molekular orbitallarda hosil bo'lishi:



3. He_2^+ ionining hosil bo'lishida molekular orbitallar quyidagicha yoziladi:

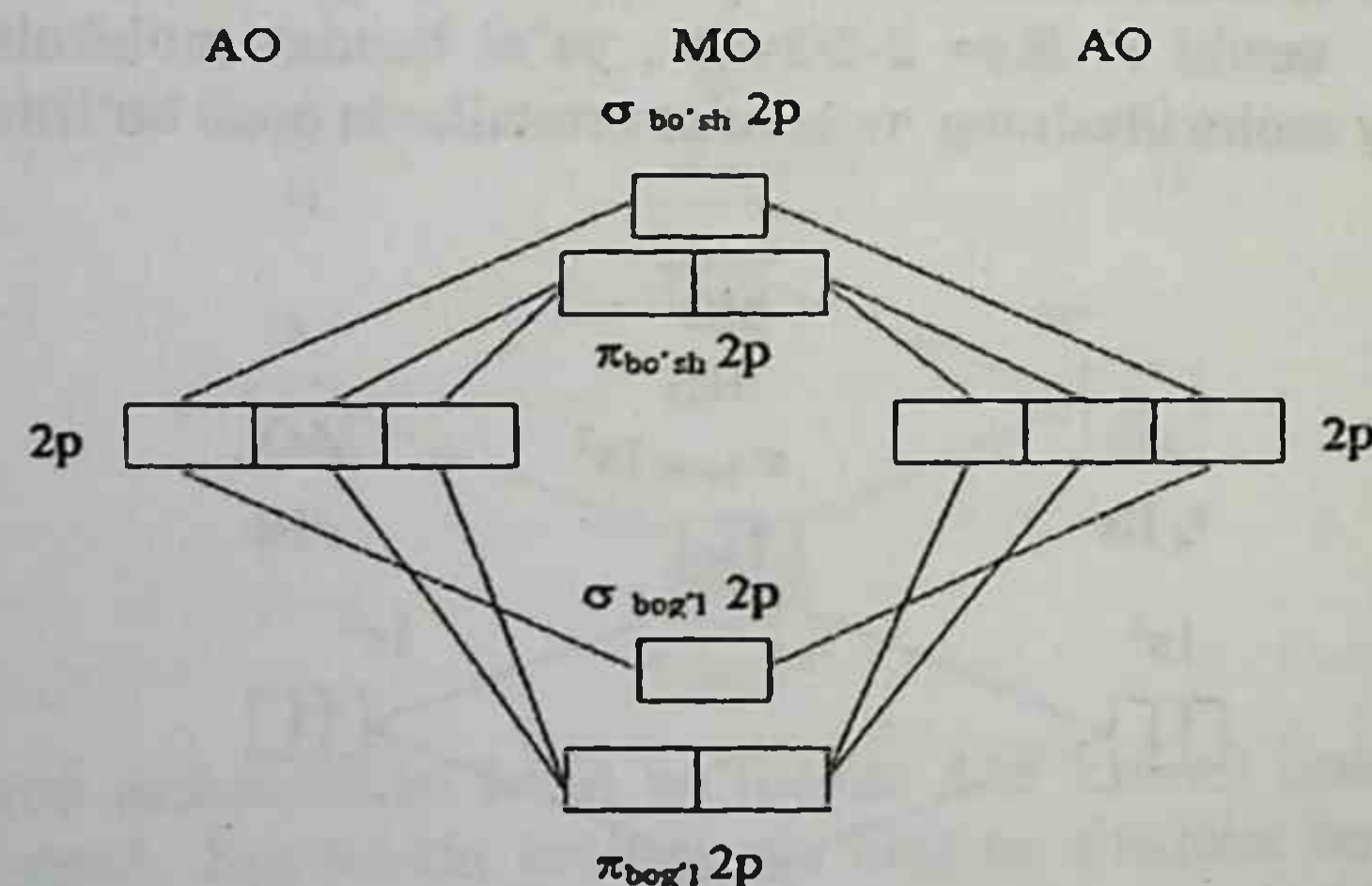
$He(1s^2)+He+(1s^1) \rightarrow He_2[(\sigma_{bog'l}\ 1s)^2(\sigma_{bo'shash}\ 1s)^1]$.



Molekular geliy ioni hosil bo'lishida 293 kJ/mol issiqlik ajraladi.

$$B.f. = \frac{n_{bog'l} - n_{bo'sh}}{2} = \frac{2-1}{2} = 0,5$$

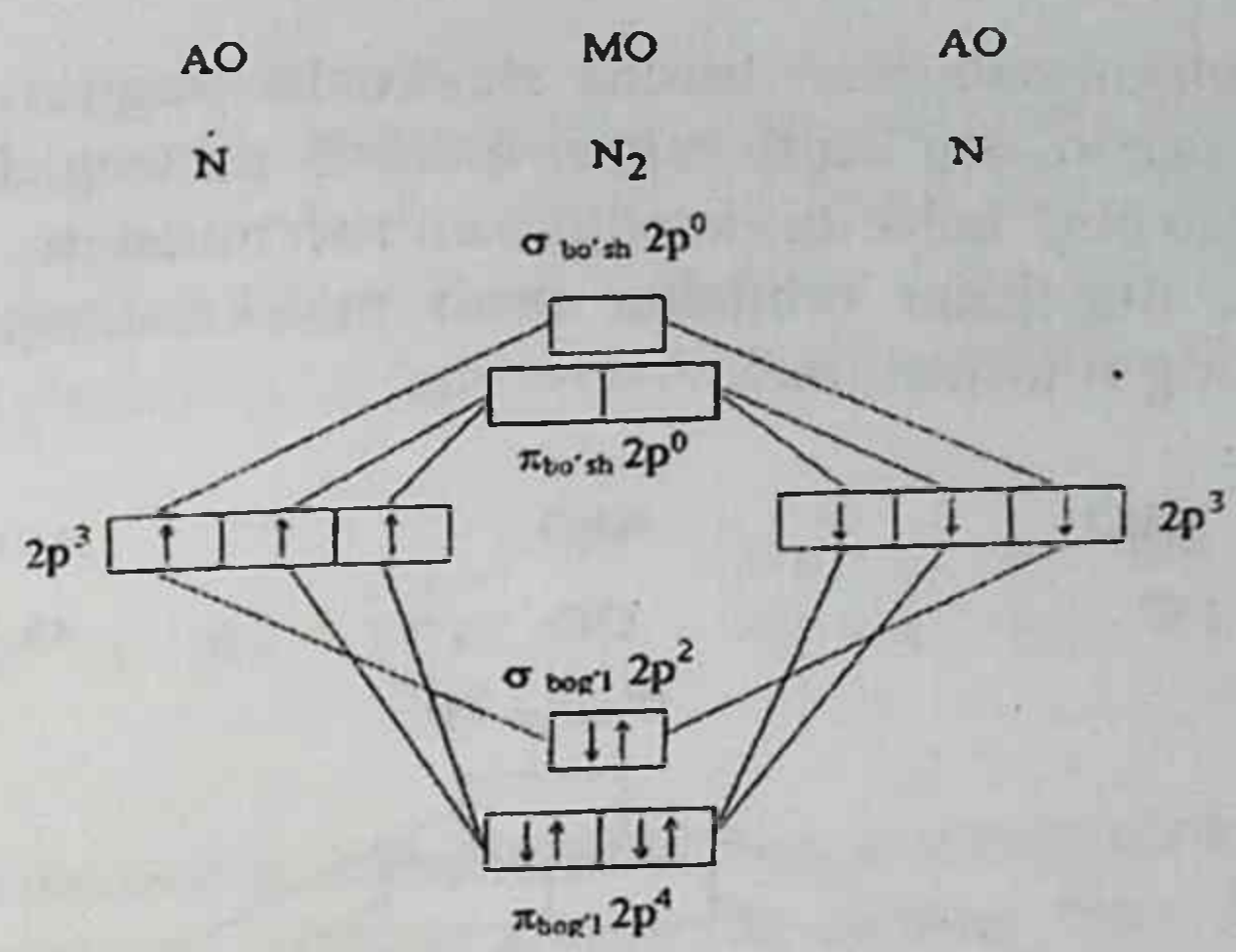
$\lambda = \pm 1$ bo'lganda, π holat uchun molekular orbitallarning hosil bo'lishida uchta bog'lovchi orbitallar va uchta bo'shashtiruvchi orbitallar ishtirok etadi. Ulardagi elektronlarning eng ko'p miqdori 6 tagacha yetadi. Ana shulardan bitta bog'lovchi va bitta bo'shashtiruvchi orbital σ orbital hisoblanadi. Bog'lardan ikkitadan bog'lovchi va bo'shashtiruvchi orbitallar π ga tegishli.



Masalan, azot molekulasining molekular orbitallar usulida bog'lanish hosil bo'lishini ko'raylik:

$N(2s^2 2p^3) + N(2s^2 2p^3) \rightarrow N_2[(\sigma_{bog'l}\, 2p)^2\, (\pi_{bog'l}\, 2p^2)2\, (\sigma_{bo'sh}\, 2p^o)^2\, (\pi_{bo'sh}\, 2p^o)^2]$.

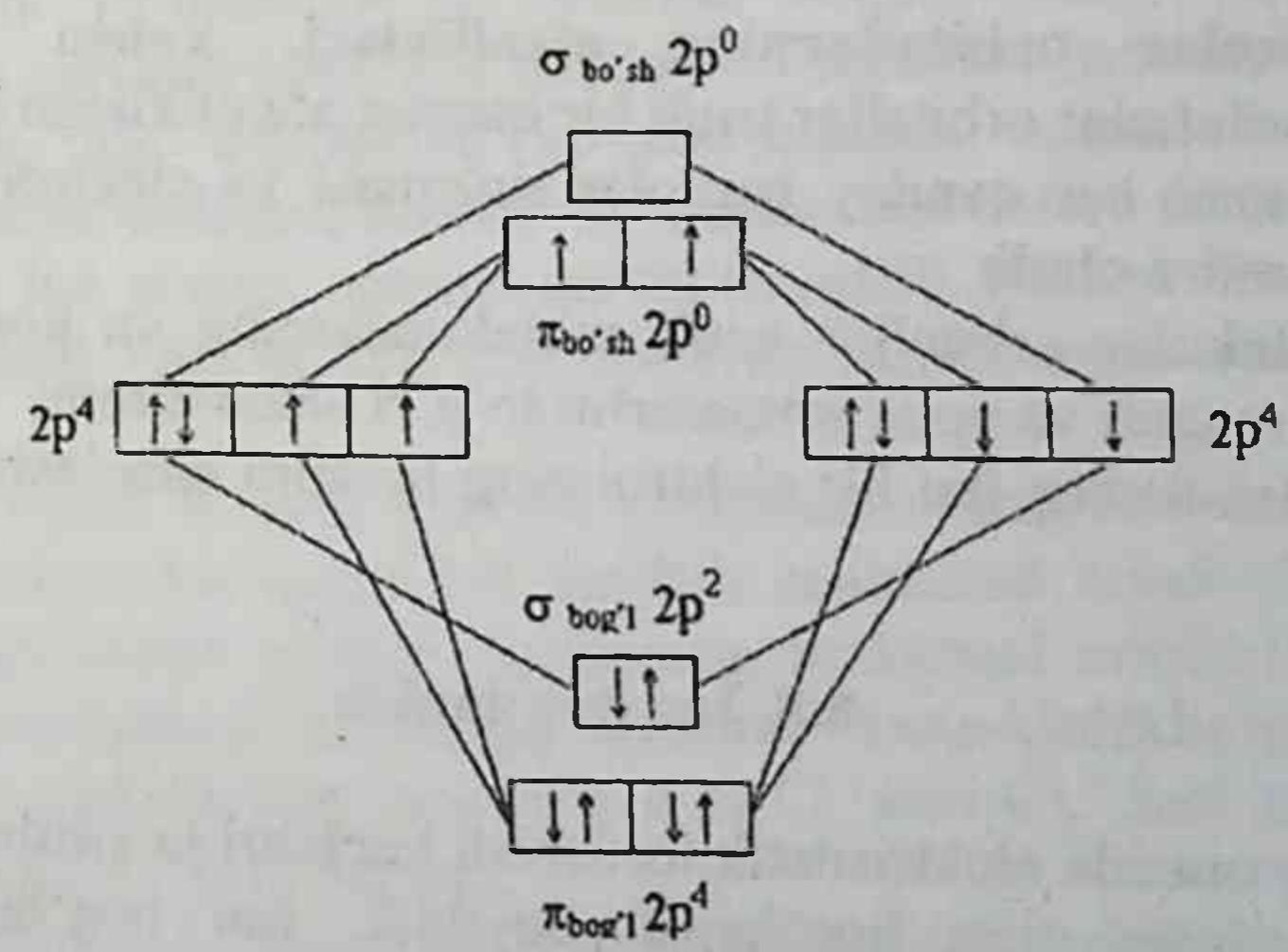
Azot molekulasi uchun bog'lanish tartibi 6-0/2=3 ga teng.



Molekular orbitallar usulini O_2 molekulasining hosil bo'lishiga qo'llasak.

$$O(2s^2 2p^4)+O(2s^2 2p^4) \rightarrow O_2[[(\sigma_{bog'l}\, 2p)^2\, (\pi_{bog'l}\, 2p^2)2\, (\pi_{bo'sh}\, 2p^1)^2].$$

Bo'shashtiruvchi ($\sigma_{bo'sh}$ 2p) orbitallardagi ikkita toq elektronlar kislorod molekulasining qattiq va suyuq holda magnit xossalarini to'g'ri tushuntiradi.

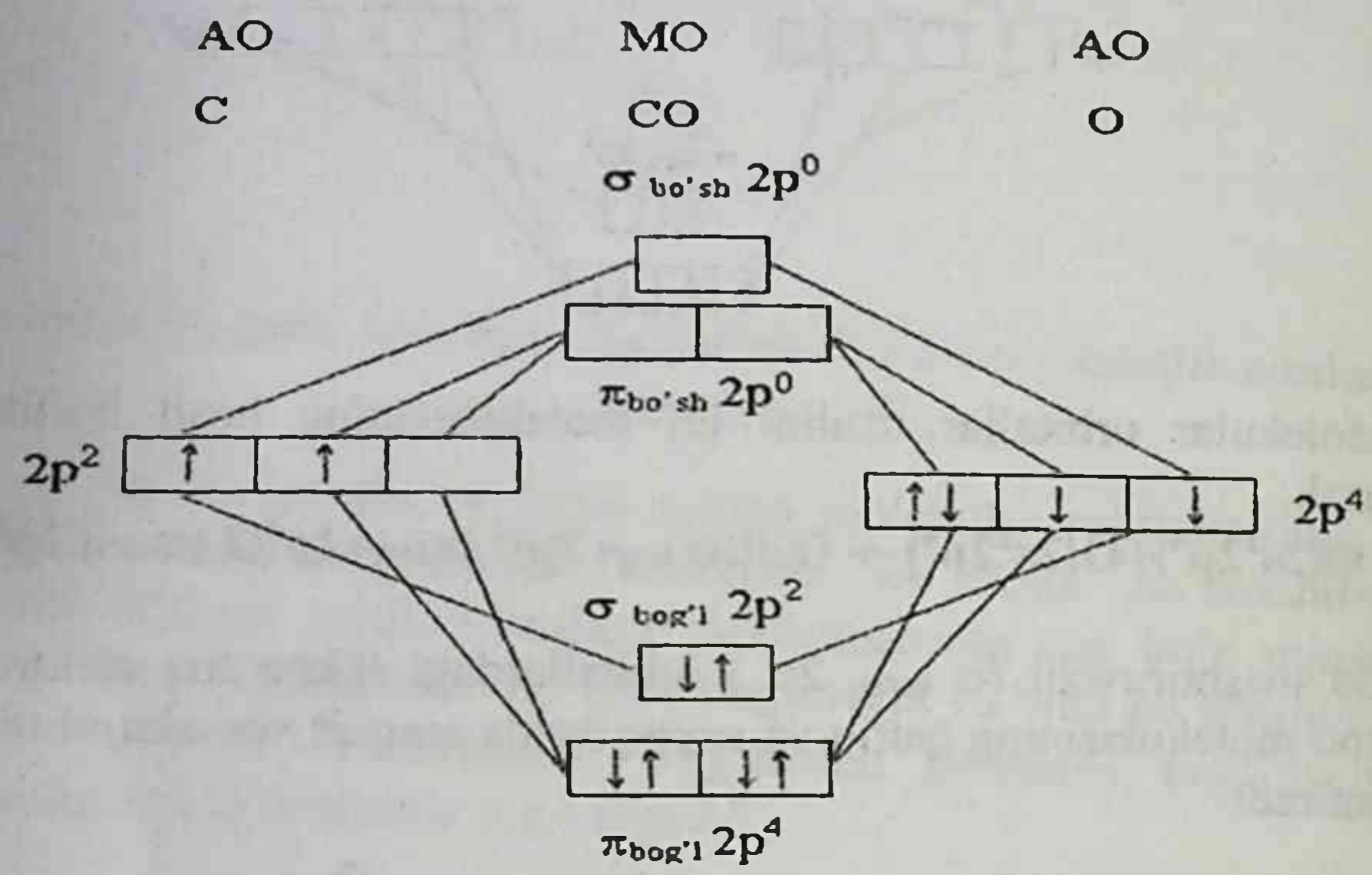


Shunga o'xshash, agar ikkita har xil atomdan tashkil topgan CO molekulasini ham molekular orbitallarda hosil bo'lishi quyidagicha bo'ladi:

$$C(2s^2 2p^2) + O(2s^2 2p^4) \rightarrow CO[(\sigma_{bog'l}\, 2p)^2 (\pi_{bog'l}\, 2p^2)2\, (\sigma_{bo'sh}\, 2p^o)^2\, (\pi_{bo'sh}\, 2p^o)^2].$$

CO molekulasida ham barcha elektronlar bog'lovchi orbitallarga joylashgani uchun bog'lanish tartibi 6-0/2=3 ga teng. Demak, CO da bog'lanish uch bog' holatida ekanligini ko'rish mumkin.

Demak, molekular orbitallar usuli molekulalarning tuzilishi va xossalarini to'g'ri tushuntiradi.



Molekular orbitallarning afzalliklari. Valent bog'lanishlar usulidan molekular orbitallar usuli bir qancha afzalliklarga ega:

– bu usul har qanday yadrolar sistemasi va elektronlar barqarorligini tushuntira oladi;

– molekular orbitallar usuli molekulalarning va kompleks birikmalarning magnit va optik xossalarini to'g'ri tushuntiradi;

– molekuladagi har bir elektronning holatini baholash imkoniyatini beradi.

8.8. Ion bog'lanish

Ionlar orasida elektrostatik tortishish kuchlari ta'sirida yuzaga keladigan bog'lanish ion bog'lanish deyiladi. Ion bog'lanish elektromanfiyligi bo'yicha katta farq qiladigan atomlar orasida hosil bo'ladi.

2,81 2,81

Cl : Cl qutbsiz kovalent bog'lanish

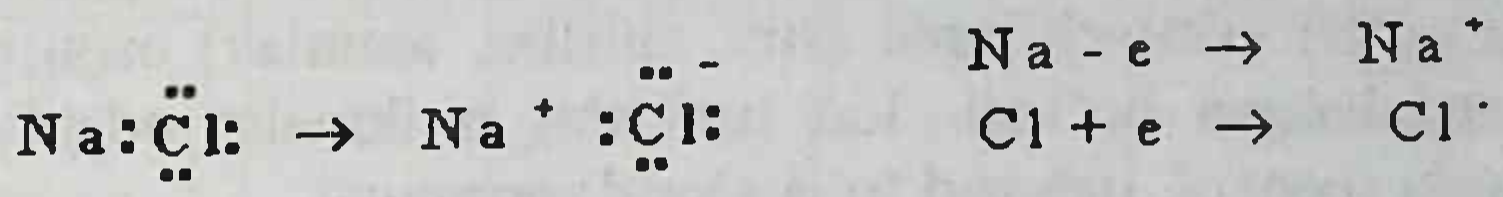
2,1 2,81

H : Cl qutbli kovalent bog'lanish

1,01 2,81

Na : Cl ion bog'lanish

Ion bog'lanish hosil bo'lish mexanizmi kovalent bog' hosil bo'lish mexanizmiga o'xshaydi. Avval umumiy elektron juft hosil bo'ladi. So'ngra bir yoqlama qutblanish hisobiga bu elektron juft elektromanfiyligi yuqoriroq bo'lgan atom tomonga siljiydi.



Kovalent va ion bog'lanishlar hosil bo'lish mexanizmlari o'xshash bo'lib, umumiy elektron juftining qutblanish darajasi bilan farq qiladi. Agar $\mu=0$ bo'lsa, qutbsiz kovalent bog', $0 < \mu < 4$ bo'lsa, qutbli kovalent bog', $\mu > 4$ ion bog'lanish yuzaga keladi.

Ion bog'lanishli birikmalar qiyin suyuqlanadigan qattiq moddalardir. Osh tuzi NaCl ning suyuqlanish harorati T_{suyuq} 800 ^{0}C, KCl niki T_{suyuq} 768 ^{0}C. Ion bog'lanishli moddalarning suvli eritmalari, hatto suyuqlanmalari elektr tokini yaxshi o'tkazadi.

Ion bog'lanish ionlararo o'zaro ta'sir natijasida hosil bo'ladi. Har qaysi ionni zaryadlangan shar deyish mumkin. Ionning kuch maydoni fazoda hamma yo'nalishda bir tekisda tarqala oladi, ya'ni o'ziga qarama-qarshi zaryadli ionni har qanday yo'nalishda ham bir tekis torta oladi. Demak, ion bog'lanish yo'naluvchanlik xossasini namoyon qilmaydi. Bundan tashqari, manfiy va musbat ion o'zaro birikkan bo'lsa ham, har bir ion o'ziga qarama-qarshi zaryadli boshqa ionlarni ham o'ziga torta oladi. Demak, ion bog'lanish to'yinuvchanlik xossasiga ega emas.

Ion bog'lanish to'yinuvchanlik va yo'naluvchanlik xossalariga ega bo'lmagani uchun har qaysi ion atrofida maksimal miqdorda qarama-qarshi zaryadli ionlar bo'ladi. Ionlarning maksimal miqdori kation va anionlar radiuslarining bir-biriga nisbatan katta-kichikligiga bog'liq. Masalan, Na^+ ioni atrofida eng ko'p 6 ta Cl^- ioni Cs^+ ioni atrofida esa ko'pi bilan 8 ta Cl^- ioni bo'ladi.

Biri musbat, biri manfiy iondan iborat ion bog'lanishli molekulalar odatdagi sharoitda yakka-yakka holda mavjud bo'la olmaydi. Ular o'zaro birikib juda ko'p molekulalardan iborat kristallarni hosil qiladi. Shuning uchun NaCl, CsCl emas, Na_nCl_n; Cs_nCl_n yozish to'g'riroq bo'ladi.

Ion bog'lanishda yo'naluvchanlik va to'yinuvchanlik xossasi bo'lmagani uchun ionlarning assotsialanish xossalari yuqori bo'ladi. Osh tuzining gazsimon holatida NaCl molekulalari bilan bir qatorda $(NaCl)_2$ va $(NaCl)_3$ assotsiatlari ham mavjud. Suyuq holatga o'tganda, ayniqsa qattiq holatda ion birikmalarning assotsialanishi yanda kuchayadi. Shu sababli ion bog'lanishga ega bo'lgan birikmalar yuqori suyuqlanish va qaynash haroratiga ega. Ionli birikmalarning eritmalarida molekulalar yo'q. Ular qutbli erituvchilarda (suv, spirtlar, ammiak) oson eriydi va to'la dissotsialangan bo'ladi. Ion tuzilishli birikmalar odatda qutbsiz erituvchilarda (benzol, uglerod to'rt xlorid) erimaydi.

Barcha ion bog'lanishli birikmalar qattiq holda ionli kristall panjaraga ega bo'lib, har bir ion teskari ishorali boshqa ion bilan o'ralgan.

8.9. Ionlarning qutblanishi va qutblanish darajasi

Ma'lumki hatto ishqoriy metallarning galogenidlarida ham to'la ionli bog' hosil bo'lmaydi. Masalan, CsF dagi bog'ning 95 % ionli tabiatga 5 % esa qutbli kovalent tabiatga egadir. Agar xuddi shunaqa tahlil CsCl da qaralsa, undagi ion bog' hissasi 73% bo'lsa qutbli kovalent bog'ning hissasi 27% ga teng. Ionlarning o'zaro ta'siri tufayli molekulada yuzaga keladigan qutblanish oriyentatsion qutblanish deyiladi. Ionlarda paydo bo'ladigan dipol momenti kattaligi (μ) zaryadlarni hosil qilgan kuchlanishiga (E) to'g'ri proporsional:

$$\mu = k \cdot E$$

k – proporsionallik koeffitsiyenti bo'lib qutblanuvchanlik yoki qutblanish darajasi ham deyiladi. Qutblanuvchanlik birligi Kulon•m^2/V. K ning qiymati qancha katta bo'lsa, molekula shuncha oson deformatsiyalanadi.

Tarkibi bir xil atomlardan tuzilgan(H_2, O_2, N_2 va boshqalar) yoki ko'p atomli molekulalar ham(CO_2, CS_2, C_6H_6) agar molekuladagi elektronlarning yadroga nisbatan siljishi simmetrik bo'lsa, bunday molekulalar qutbsiz hisoblanadi. Qolgan molekulalarda atomlar orasidagi bog'lar qutblidir. Bu holat atomlarning o'lchami va zaryadiga bog'liq bo'ladi.

Agar molekulada yadrolarga nisbatan atomlarning elektron bulut zichligi simmetrik joylashgan bo'lmasa, bunday molekulalar qutbli molekulalar hisoblanadi (NH_3, H_2O, SO_2, PCl_3, HCl). Qutbli molekulalarda yadrolarning elektrik zaryadlari bitta nuqtaga tushmaydi. Shuning uchun ham molekulada q^+ va q^- doimiy dipol paydo bo'ladi. Molekulaning dipol momenti (μ) uning qutblanishini hal qiladi. Qutbsiz molekulalar uchun μ=O dipol momenti molekulaning simmetriyasini ko'rsatadi. Mole-

kulaning dipol momenti molekulaning qutblanuvchanligini ko'rsatadi. Ba'zi moddalarning dipol momenti 8.4-jadvalda keltirilgan.

Ba'zi moddalarning dipol momenti

8.4-jadval

Modda	Dipol momenti,D	Modda	Dipol momenti, D
H_2O	1,84	NH_3	1,46
CH_4	0	H_2S	1,10
CH_3Cl	1,85	SO_2	1,61
CH_3Br	1,45	HCl	1,03
CH_3I	1,35	HBr	0,79
CH_2Cl_2	1,59	HI	0,30
$CHCl_3$	1,15	N_2O	0,14
CCl_4	0	CO	0,12
H_2	0	C_2H_5OH	1,70
Cl_2	0	C_6H_5OH	1,70
CO_2	0	$C_6H_5NH_2$	1,56

Ba'zi suyuqliklarning dielektrik doimiyligi

8.5- jadval

Suyuqliklar	Dielekrik doimiyli (0°C)	Suyuqliklar	Dielektrik doimiylik (0°C)
Geksan	1,874	Ammiak	15,50
Benzol	2,283	Atseton	21,40
Toluol	2,387	Metanol	33,10
Xlorbenzol	5,940	Suv	81,00

Dipol momentini tajribada o'lchash uchun moddaning dielektrik doimiyligi (ε) turli haroratda o'lchanadi. Dielektrik doimiylik bu ayni muhitning elektrik maydon kuchlanishini vakuumga nisbatan qanday o'zgarishini ko'rsatadi. 8.5-jadvalda ba'zi moddalarning dielektrik doimiyligi qiymati keltirilgan. Barcha suyuqliklar ichida eng yuqori dielektrik doimiyligiga suv egadir.

Moddaning dielektrik doimiyligi asosida uning qutblanuvchanligi(P) quyidagi formula asosida topiladi:

$$P = \frac{(\varepsilon - 1)\cdot M_r}{(\varepsilon + 2)\cdot \rho} = \frac{4}{3}\pi \cdot N_A(\alpha_{El} + \frac{N_A \mu^2}{3RT})$$

M_r – moddaning molyar massasi; ρ – uning zichligi; N_A – Avagadro soni; **R** – universal gaz doimiysi; **T** – mutlaq harorat; **P** – molyar qutblanuvchanlik; α_{eE} – yadroga nisbatan elektron orbitallarning surulishidan yuzaga kelgan qutblanuvchanlik.

Bir guruhda turgan elementlar uchun elektron qobig'ining tuzilichi bir xil va ularda ionlarning hajmi va zaryadi kattaligi ortishi bilan qutblanish kuchayib boradi. Ionlarning bittasi ta'sirida ikkinchisining qutblanishi ortadi. Harorat ham ionlarning qutblanishiga ta'sir ko'rsatadi. Harorat ortganda ularning qutblanishi ortib boradi.

Bir guruhda joylashgan ionlarning qatorida Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ qatorida ionning qutblanish xossasi kamayadi, qutblash darajasi esa ortib boradi. Agar anionlarning qatorini hisobga olsak H^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^- qatorida ionlarning qutblanish xossasi kamayib, uning qutblanish darajasi ortib boradi. Odatda anionlarning qutblanish xossasi yuqori bo'ladi.

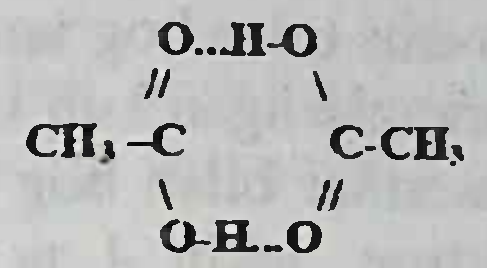
8.10. Vodorod bog'lanish

Vodorod atomi yuqori elektromanfiylikka ega bo'lgan atomlar **F, O, N, Cl, Br, S** lar bilan bog'langan molekulalar orasida yuzaga keladigan bog'lanish vodorod bog'lanish deyiladi. Bunday molekulalarda umumiy elektron juft elektromanfiyligi yuqori bo'lgan atom tomonga kuchli siljiganligi tufayli, vodorodning musbat zaryadi kichik hajmda to'planib, proton boshqa atom yoki ionning bo'linmagan elektron jufti bilan o'zaro ta'sirlashadi va uni umumlashtirib oladi. Natijada vodorod bog' yuzaga keladi:

```
                  ..
                H:F:        H-F...H-F...H-F
                  ..
                ..
              H:O:H       H - O...H - O ...H - O
                ..          |         |         |
                            H         H         H
```

Vodorod bog'lanish kovalent bog'lanishga nisbatan ancha bo'sh bo'ladi. Kovalent bog'lanish energiyasi **150-400 kj/mol**, vodorod bog'lanish energiyasi esa 8-40 kj/mol. Vodorod bog'lanish ko'pgina moddalarning xossalariga ta'sir qiladi. Yuqorida keltirilgan suv va vodorod ftorid molekulalari orasida kuchli vodorod bog' ularning qaynash haroratlarining yuqori bo'lishiga sabab bo'ladi. Xuddi shu tuzilishdagi H_2S, H_2Se, **HCl, HBr** larning qaynash haroratlari pastroq, chunki ulardagi vodorod bog'lar ancha bo'sh.

Vodorod bog'lanish organik birikmalar molekulalari orasida ham sodir bo'ladi.



Katta molekulalarda vodorod bog'lanish bitta molekula ichida ham sodir bo'ladi. Salitsil kislota molekulasida karboksil va gidroksil guruhlari orasida vodorod bog' hosil bo'ladi. Oqsillar, nuklein kislotalar, kraxmal, selluloza molekulalarida kuchli vodorod bog'i bor.

8.11. Metall bog'lanish

Metallardagi kimyoviy bog'lanish tabiati ularning quyidagi xossalari:

1) yuqori elektr va issiqlik o'tkazuvchanligi;

2) simobdan boshqa metallar yuqori koordinatsion songa ega bo'lgan kristallar ekanligi bilan xarakterlanadi.

1- xossasidan metallarda elektronlarning bir qismi metallning butun hajmi bo'ylab harakat qila oladi degan xulosa kelib chiqadi. Ularda ikki elektronli bog'lanish yo'q, chunki valent elektronlar soni bunday bog'lanish hosil qilish uchun yetarli emas.

Masalan, litiy atomi kristallanganda kub panjarali kristall tugun hosil qiladi. Kub kristall panjara tugunida markaziy atom qo'shni 8 ta litiy bilan bog'langan. Aslida litiy atomi tashqi qavatida 8 ta elektron bo'lishi kerak edi. Metall bog'lanishni litiy uchun quyidagicha tushuntirish mumkin. Har bir atom bog'lanish uchun litiy 4 orbital va 1 ta elektron beradi. Demak, kristalldagi orbitallar soni elektronlar sonidan ortiq. Shuning uchun elektron bir orbitaldan ikkinchisiga oson o'tishi mumkin. Bularning hisobiga elektronlar metalldagi hamma atomlar orasidagi bog'lanishda ishtirok etadi.

Agar ionlanish energiyasi kam bo'lgan boshqa metall olinsa, elektron butun kristall panajara bo'yicha harakatlanib yuradi. Elektronlarning kristall panjara bo'ylab harakatlanishi metallarning elektr o'tkazuvchanligini ta'minlaydi.

Kovalent va ion bog'lanishdan farq qilib, metallarda kam sondagi elektronlar ko'p sondagi yadroni ushlab turadi va bu elektronlar metallarda harakatlanishi mumkin. Shular asosida metallarga quyidagi ta'rifni berish mumkin.

Metall bog'lanish nazariyasiga ko'ra, metallar juda ixcham joylashgan kationlardan iborat ixcham struktura bo'lib, ularning umumlashgan elektronlari bir-biri bilan bog'langan.

Masalan, litiy hajmi markazlashgan kub kristall panjaraga ega. Har bir litiy atomi 8 ta qo'shni atomlar bilan bog'langan. Bog' hosil qilish uchun litiy atomi bitta elektron, lekin 4 ta valent orbitallar berishi mumkin. Kristallarda elektronlar soni orbitallar sonidan ko'ra kam, shu sababli elektronlar bir orbitaldan ikkinchisiga oson o'tadi. Bu elektronlar metalldagi barcha atomlar orasida bog' hosil bo'lishida ishtirok etadi.

8.12. Molekulalararo ta'sirlar

Molekulalar orasida oriyentatsion, induksion va dispersion ta'sirlar mavjud.

Dispersion – ta'sirlar qutbsiz molekulalar orasida bir lahzada yuzaga keladigan mikrodipollar hosil bo'lishiga asoslangan. Molekulalar yaqinlashganda mikrodipollar paydo bo'ladi, bunda molekulalar tortiladi. Agar ikki molekulada mikrodipollar baravariga paydo bo'lmasa ular bir-biridan uzoqlashadi.

Oriyentatsion ta'sirlar– qutblangan molekulalar orasida yuzaga keladi. Molekulalarning tartibsiz issiqlik harakati tufayli bir xil zaryadlangan dipollarning uchlari bir-biridan uzoqlashadi, qarama-qarshi zaryadlangan uchlari esa bir-biriga tortiladi.

Molekulalar qanchalik qutblangan bo'lsa, ular bir-biriga shunchalik kuchli tortiladi.

Induksion ta'sir – qutbli va qutbsiz molekulalar orasida vujudga keladi. Faraz qilaylik, qutblangan va qutblanmagan molekulalarning uchlari uchrashdi. Qutblangan molekulalar ta'sirida qutblanmagan molekulalar egiladi va unda qoldiq (induksiyalangan) dipol paydo bo'ladi. Induksiyalangan dipol o'z navbatida polyar molekulaning elektrik dipol momentini kuchaytiradi. Ko'rib chiqilgan molekulalaro ta'sir ikkita narsaga bog'liq: 1) molekulaning qutblanganligiga 2) molekulaning deformatsiyalanishiga.

Agar qutblanganlik ko'p bo'lsa, oriyentatsion ta'sir ustun bo'ladi. Agar deformatsiyalanish ko'p bo'lsa, dispersion ta'sir ustun bo'ladi. Induksion ta'sir esa ikkala holatga ham bog'liq.

Elektron berilmasdan yuzaga keladigan ta'sirlar Van-der-vaals ta'sir kuchlari deyiladi.

Molekulalaro elektrik o'zaro ta'sir kuchlarini o'rganish gaz, suyuq va qattiq moddalarning xossalari va tuzilishini tushuntirish uchun katta ahamiyatga ega.

Van-der-vaals kuchlari molekulalarning tortilishi va agregatsiyalanishida, gaz moddalarning suyuqlikka va qattiq moddalarga aylanishiga sababchi bo'ladi.

Kovalent bog'lanishga nisbatan Van-der-vaals ta'sir kuchlari juda bo'sh bo'ladi. Masalan, xlor molekulasining atomlarga ajralish energiyasining qiymati 243 kJ/mol, xlor kristallarining gazga aylanish energiyasi 25 kJ/mol.

Kimyoviy bog'lanishni yaxshi bilish dorivor moddalarning eritmalardagi ta'sir mexanizmini to'g'ri anglashda katta ahamiyatga ega bo'ladi.

8-bobga tegishli savol va masalalar

1. SiF_4 molekulasi va SiF_6^{2-} ioni hosil bo'lish mexanizmlarini tushuntiring. CF_6^{-2} ioni bo'lishi mumkinmi?

2. Quyidagi birikmalarda kimyoviy bog' turini ko'rsating: H_2, Cl_2, HCl. Elektron bulutlarining qoplanish sxemasini ko'rsating.

3. CO va C_2N_2 molekulalarining elektron tuzilishini valent bog'lanish (VB) va molekular orbitallar (MO) usullari bilan tushuntiring. Qaysi molekulada kimyoviy bog'lar soni ko'proq ?

4. MO metodi bilan B_2, F_2, BF_3 molekulalari hosil bo'lishini ko'rsating. Qaysi molekula mustahkamroq?

5. CO molekulasida uglerodning valentligi nechaga teng? Javobingizni MO usulida tushuntiring.

6. MO usuli bilan quyidagi molekulalarning qaysi birlari bo'lishi mumkin emasligini ko'rsating.

a) H_2^+; b)H_2; d) H_2^-; e) He_2; f) HHe?

7. BF_3 va NF_3 molekulalarining fazoviy tuzilishi bir xilmi?

a) bir xil; b) har xil.

Chunki: 1) har ikkala markaziy atomning valentligi bir xil;

2) molekulalarning biri qutbli, ikkinchisi qutbsiz.

8. Qanday kimyoviy bog'ni kovalent bog' deyiladi? Kovalent bog'lanishning yo'nalishi. Valent bog'lanish usulida suv molekulasini tuzilishini qanday tushuntiriladi?

9. Qutbli va qutbsiz kovalent bog'lanish. Quyidagi birikmalardagi kimyoviy bog' turlarini aniqlang: N_2, H_2O, CCl_4, SiH_4, HF.

10. Quyidagi ionlarda kovalent bog'lanishni hosil bo'lish mexanizmi qanday? NH_4^+, H_3O^+, BF_4^-. Donor va akseptorni ko'rsating.

11. Qanday kovalent bog'lanishlar δ–bog'lanish, π–bog'lanish deyiladi? Azot molekulasi misolida tushuntiring.

12. Tinch va qo'zg'algan holda xlor atomi nechta juftlashmagan elektronlar tutadi? Bu elektronlarni kvant yacheykalari bo'yicha juftlashmagan elektronlarga bog'liq bo'lgan xlorning valentligi nechaga teng?

13. Oltingugurt atomining elektron grafik formulasini yozing. Oltingugurt atomini tinch va qo'zg'algan holda nechta juftlashmagan elektronlari bo'ladi? Juftlashmagan elektronlari asosida oltingugurtning mumkin bo'lgan valentliklarini ayting.

14. Dipol momenti deb nimaga aytiladi? Quyidagi HCl, HBr, HJ (molekulalardan) qaysi biri ko'proq dipol momentiga ega? Nima uchun?

15. Atom orbitasining (AO) gibridlanishi. Quyidagi BeF_2, BF_3, CH_4, NH_3 molekulalaridagi AO gibridlanishini aniqlang.

16. BF_3 va NF_3 molekulalarining dipol momentlari 0 va 0,2 D ga teng. Bu molekulalarning hosil bo'lishi. Bor va azotning qaysi tur AO gibridlanishiga to'g'ri keladi?

17. Vodorod bog'lanish deb qaysi kimyoviy bog'lanish turiga aytiladi? Bu bog'lanish qanday molekulalar orasida yuzaga keladi? Nima uchun H_2O va HF, H_2S va HCl ga qaraganda yuqori haroratda suyuqlanadi?

18. Ion bog'lanish deb qanday bog'lanish turiga aytiladi? Uning hosil bo'lish asosi qanaqa? Ion bog'lanishga misollar keltiring va xossalarini ko'rsating. Atomlarning ionlarga o'tish reaksiyasini yozing.

19. Atomlarning oksidlanish darajasi. Azot atomining quyidagi birikmalaridagi oksidlanish darajasini toping: NH_3, NH_2OH, N_2H_4, N_2O_5, N_2O, N_2O_3.

20. Molekulalararo ta'sirlanishning asosiy turlari. Van-der-vaals kuchlarining hosil bo'lish shartlari.

9-bob. ODDIY QATTIQ MODDALARNING TUZILISHI[9]

Bu bo'limda haquqatda mavjud bo'lgan oddiy va murakkab moddalarning turli shakllari, atom va ionlarning strukturasi to'g'risida so'z boradi. Bu tuzilishlarda atomlar, ionlar va molekulalar qattiq sharlar deb qaraladi. Bunday zich joylashgan tuzilmalar ionli, metallar va qotishmalar tuzilishini tushuntirib bera oladi. Qattiq moddalar orasida kovalent tabiatli moddalar ham alohida ahamiyatga ega.

Kimyoviy bog'lar ichida eng oddiysi metall bog'lanish bo'lib, uni hosil bo'lishida element atomi umumiy foydalanish uchun elektronlar beradi (bir yoki bir nechta). Bog'ning barqarorligi qolgan kationlar va elektronlarning o'zaro ta'siriga bog'liq. Metallardagi plastiklik, quyish mumkinligi elektronlarning kationdan oson ajralishiga bog'liq, metallga xos yaltiroqlik elektronlarning kationdan oson ajralishiga va elektromagnit to'lqinlarga sezgirligi va unga javob berishiga bog'liq.

Metall bog'lanishda elektronlarning umumiy foydalanish uchun o'tib qolishi s-,d- va ba'zan p- elementlarga mansub va ular kichik ionlanish energiyasiga ega elementlardir.

Metall bog'lanishdan murakkab bo'lmagan ikkinchi xil bog'lanish bu ion bog'lanishdir, bunda ion karkas va simmetriya qarama-qarshi zaryadli ionlar orasida yuzaga keladi. Ion bog'ning hosil bo'lishi elektronlarning yo'qotilishiga bog'liq bo'lib, asosan bu bog' metallar bilan elektromanfiyligi yuqori elementlar orasida yuzaga keladi. Lekin ko'p chetlanishlar ham mavjud: hamma metallarning birikmalar ionli emas va metallmaslarning ham ionli birikmalari (masalan, ammoniy nitrat) bor.

9.1. Sharsimon joylashuvlar

Metall va ionli birikmalarning eng muhim joyi atom va ionlarning kristall hosil qilishida joylashuvidir. Teng o'lchamli sharlar bilan fazoni to'ldirish uchun doiralarning eng yaqin joylashish holati **geksagonal qavatlar** hosil qilishdir. Bu holatda har bir shar oltita eng yaqin qo'shni bilan o'ralgan. Shu shar doirasi bilan chegara sirtda oltita chuqur bor.

---

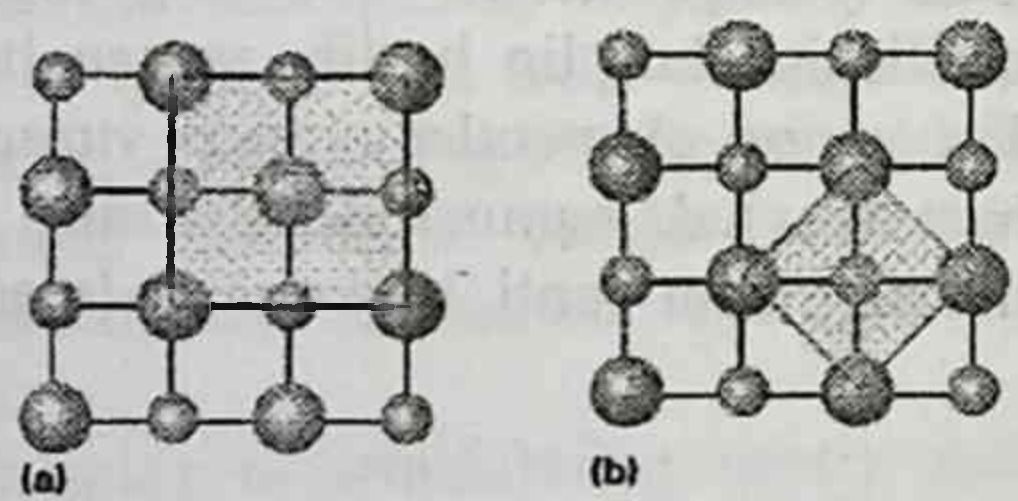
[9] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins, T.L.Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 65-83.

Zihligi kamroq joylanishga **kvadrat zichlanish** kiradi, qo'shni to'rtta sharlar markazlari kvadrat hosil qiladi.

Oddiy strukturalarda atom va ionlarning kristallda joylashuv strukturasi har xil strukturasi qattiq sharlar vositasida ko'rsatish hisoblanadi. Metallik strukturalarda sharlar neytral atomlar bo'lib, haqiqatda har bir kation atrofida yetarli qo'shimcha elektronlar mavjud. Ionli strukturalarda sharlar kation va anionlardan iborat bo'lib, bu holatlarda elektronlarning bir atomdan ikkinchisiga o'tishi kuzatiladi.

9.1.1. Elementar yacheykalar va kristallik strukturani tuzilishi[10]

Kimyoviy elementning kristalli (oddiy modda) yoki uning birikmasi doimiy takrorlanadigan atomlar, ionlar va molekulalarning asimmetrik to'plamlaridan iborat bo'ladi. Fazoviy panjara shu struktura elementlarini nuqtalar joyini ko'rsatadigan obyektdir. Rasmiy jihatdan hajmiy panjara kristallik struktura poydevorini ko'rsatadigan uch o'lchamli cheksiz nuqtalarning joylashuv o'rni hisoblanadi. Ba'zan asimmetrik qismlar kristall panjaraning tugunlarida yotadi va doim ham shunaqa emas. Panjara tugunlari bir xil struktura birliklari bilan to'ldirilganda, har bir panjara tugun asimmetrik qismdan iborat bo'lganida kristall struktura hosil bo'ladi. Kristallning elementar yacheykasi bu faraz qilinadigan parallelepiped bo'lib, undan parallel o'tkazish yo'li bilan kristallning hamma qismlarini ko'rib chiqish mumkin (9.1-rasm).



9.1-rasm. Elementar yacheykaning ikki o'lchamli tuzilishi va ikki variantda elementar yacheyka tanlash. Butun kristall yacheykalardan birortasini parallel ko'chirib hosil qilinishi mumkin, lekin variant (a) imtiyozga ega, chunki unda maksimal simmetriya kuzatiladi, ayni paytda variant b) bo'lmaydi.

---

[10] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-61-65 с.

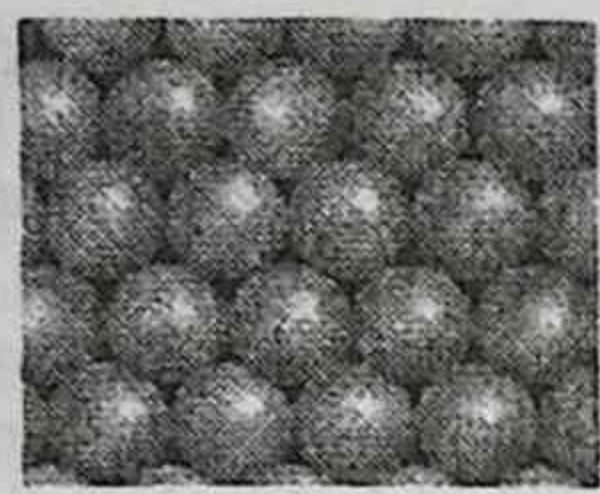
Elementar yacheykalar tanlashning keng imkoniyatlari mavjud. Misol uchun ikki o'lchamli struktura olingan. Bunda kam o'lchamli va eng yuqori simmetriyaga ega bo'lgan elementar yacheykalar bo'lgani ma'qul. 9.1 a-rasmdagi elementar yacheyka 9.1 b-rasmdan ko'ra n ma'qul hisoblanadi. Qog'oz varag'ida ikki o'lchamli hajmda uch o'lchamli strukturani tasvirlash anchagina mushkul, lekin kristallik modellar fazoviy tuzilishni tasvir qilishga imkon beradi. Uch o'lchamli fazoviy strukturalarni tasavvur etishda animatsiya yordam beradi. Odatdagi elementar yacheykada panjara tugunlari faqat qirralarda joylshgan. Ko'pgina ion va metallik birikmalar zarrachalardan (atomlar, ionlar) qattiq doirachalar kabi yasab chiqilishi mumkin. Agar kovalent bog'ning yo'nalishi bo'lmasa, elektrik neytral atomlar fazoda erkin joylashadi va juda zich joylashgan strukturs hosil qilinadi, bunda to'ldirilmagan fazo imkoni boricha kam bo'lishi kerak.

Zich joylashgan bir xil sharlardan har birining 12 ta qo'shnisi bo'lishi kerak, bu geometrik jihatdan eng katta sondir, ayni paytda to'ldirilgan fazoning hajmi 74 % (bo'shliqlar esa 26%) ni tashkil etadi. Agar kovalent bog'da yo'nalish ahamiyatga ega bo'lsa, struktura zich joylashmagan, atomning koordinatsion soni 12 dan kichik. Ion zaryadlangan sferik zarrachalar orasidagi itarilish va tortilish kuchlari, ion modelni tushuntirishda zich joylanish yoki boshqachaligini ahamiyati bor.

Elementar yacheyka – kritallning qismi bo'lib, uni aylantirishsiz va nusxa ko'chirishsiz butun kristallni hosil qilish mumkin bo'ladi. Qattiq moddalarning strukturasi qattiq sharlarning joylanishi bo'lib ionlar va atomlarning joylanishini o'z ichiga oladi. Zich joylashuvlarda to'ldirilmagan hajmning miqdori eng kam bo'ladi.

9.1.2. Zich sharlarning joylashuvi

Bir xil zich joylasgan bir xil sharlarni birini ustiga ikkinchi qavat qo'yilgan sharchalar qatlami deb qarash mumkin. Birinchi qavat sharlarning uchburchakda biriga tegib joylanishidan hosil bo'ladi (I). Uzoqroq qavatlar sharlarning ichlarida joylashgan qavatlarning ichida shakllanadi. To'la zich joylashgan qavat tekislikda 6 ta qo'shni sharlarga tegib turishidan yuzaga keladi (9.2-rasm).



9.2-rasm. Zich joylashuvlarni qattiq sharlar holatida tasavvur etish.

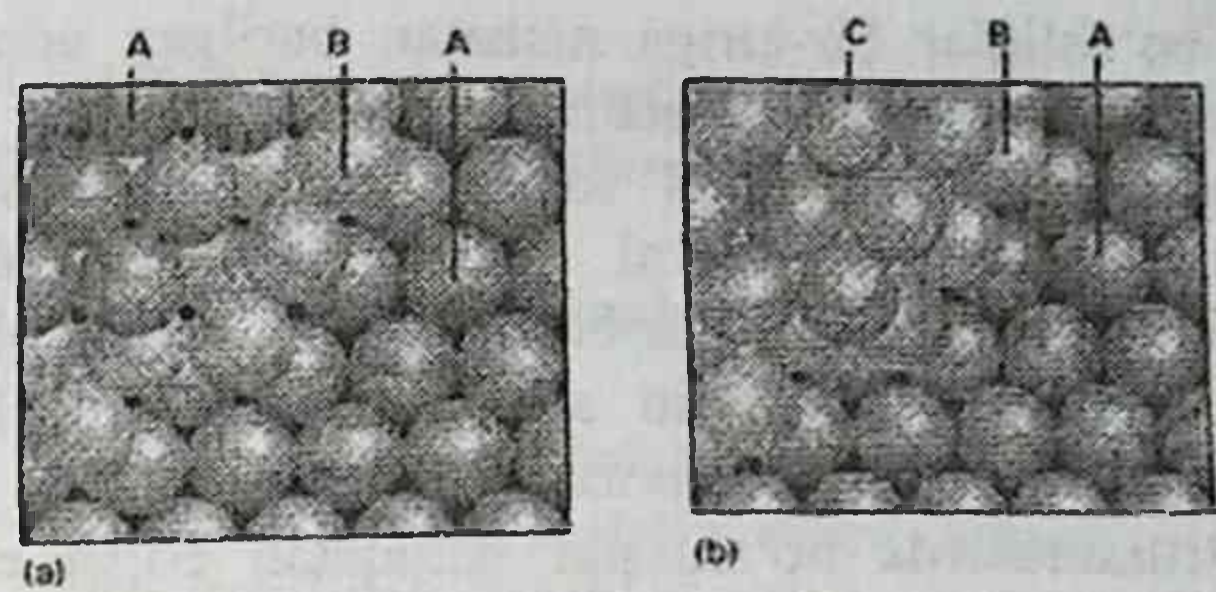
Rasmda bu qora kulrang sharlar bilan ko'rsatilgan. Ikkinchi qavat (kulrang) birinchi qavatning chuqurlariga sharlarning joylanishidan hosil bo'ladi. Uchinchi qavat (ochkulrang) ikki xil usulda joylanishi mumkin. Ular bir xil politiplardan iborat (tekislikda), lekin uchunchi o'zgarish har xil. Bir politipda uchinchi qavat sharlari birinchi qavatning tagida yotadi. Bu qavatlarning takrorlanishi A BA B .....(bu yerda A A qavatning shakllangan sharlari bo'lib B qavat ham shu taqlid sharlarning joylanib takrorlanishiga sabab bo'ladi.) geksagonal elementar yacheykalarning strukturasi hosil bo'ladi, bunday politip geksagonal zich joylanish deyiladi(9.3 a-rasm).

Ikkinchi politipda uchinchi qavatning sharlari birinchi qavatning chuqurlari tagida yotadi. Ikkinchi qavatning sharlari birinchi qavatdagi chuqurlarning yarmini egallaydi, uchinchi qavatdagi sharlar chuqurlar tagida qoladi. Bunday takrorlanish ABCABC..... joylanishga olib keladi, bu yerda C A va B bilan qavatlarda takrorlanishi bir xil emas, lekin aniq holatda C ning kelishini takrorlaydi. Bunday holat (9.3.b-rasm) kubsimon elektron yacheykaga mos keladi va kubsimon zich joylanish yoki yoqlari markazlashgan kub joylanish deyiladi **(YMKY) yoki (GKS).**

Bir xil sharlarning zich joylanishi har xil politiplar hosil bo'lishiga olib kelishi mumkin, ulardan geksagonal va kubsimon zich joylanish keng tarqalgan.

9.1.3. Zich joylanishdagi bo'shliqlar

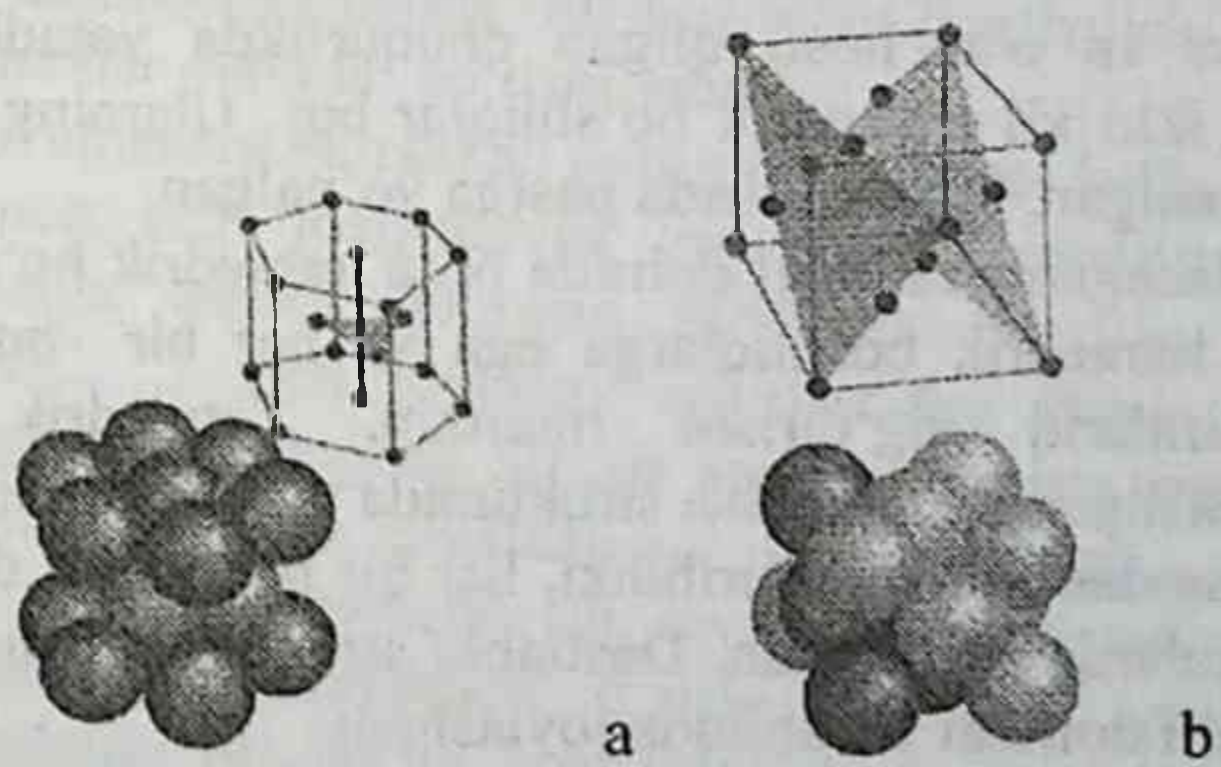
Yuqorida ko'rilgan modellar oddiy metallardan boshqa murakkab strukturalarni zich joylanishi borligini, bo'sh, band qilinmagan fazoni ikki xil bo'shliqlarni mavjudligini bayon etishda ishlatilishi mumkin. Zich joylasgan sharsimon joylanishlar barcha strukturalar hajmini band qilinmagan hajmi 26% ni tashkil etadi.



9.3-rasm. Zich joylanishning ikki xil politiplarining hosil bo'lishi: a — uchinchi qavat birinchi qavatning hosil bo'lishini takrorlaydi va ABA tuzilish yuzaga keladi.b) uchinchi qavat bo'shliqlari birinchi qavat boshliqlari ostida yotadi ABS strukturalar hosil bo'ladi. Har xil ranglar turli sharlar qavatlariga tegishli.

Bu qiymatlar kubsimon zich joylanish yacheykalarni ko'rishda r sharning radiusi uchun olingan. Bunday yacheyka tomoni $8^{1/2}r$, uni hajmi esa $8^{3/2}\ r^3$ teng bo'ladi. Elementar yacheyka 4 ta doirani o'z ichiga oladi, uni hajmi $4(4/3\pi r^3)$. Mos ravishda to'lgan qism $8^{3/2}.3)$ butun hajmning 0,74 qismini tashkil etadi.

Bo'shliqlarni turi va joylanish holati juda muhim, juda ko'p moddalar turli xil ion birikmalar va shuningdek metallar ham kengaygan zich joylashuvlar deb qaralsa, atom va ionlar hamma bo'shliqlarni yoki uni bir qismini egallaydi.

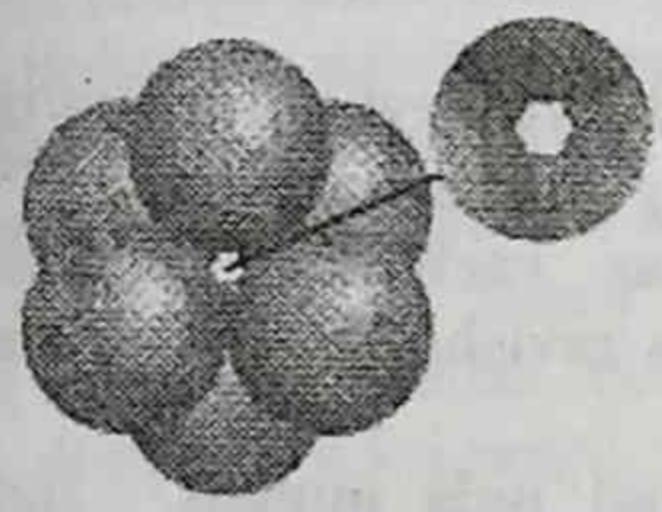


9.4-rasm. Yacheykalarning geksagonal zichlanishi(ГПУ) A B A B ... (a) va geksagonal kub zichlanish politiplarning kelish ketma-ketligi ABC A BC ... (b).

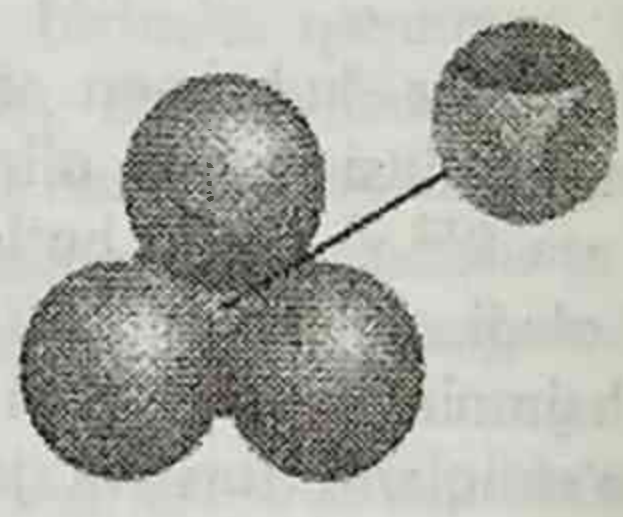
Oktaedrik bo'shliqlar bir-biriga nisbatan burilgan uchburchaklarni orasida qo'shni sharlar orasida yotadi. Agar N sondagi atomlar zich joylashuvni hosil qilsa, bunda N sondagi oktaedrik boshliqlar hosil bo'ladi. 9.4-rasmda bu bo'shliqlarni geksagonal kub zichlanish uchun ko'rsatilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, barcha bo'shliqlar oktaedrik simmetriyaga ega va 6 ta yaqin sferik zarrachalarni hosil qilgan. Ularning markazlari oktaedr qirralarida joylashgan.

Haqiqiy strukturalarda bo'shliqlar haqiqatan bo'sh emas, chunki elektron bulut zichligi birdan nol bo'lib qolmaydi.

Agar har bir sfera r radiusga ega bo'lsa, oktaedrik bo'shliq radiusi 0,414 r dan ortiq radius bilan band bo'lishi mumkin emas.



Oktaedrik bo'shliqlar



Tetraedrik bo'shliqlar

Tetraedrik bo'shliqlar bir-biriga tegib turgan tekis uchburchakdan hosil bo'lgan va o'zi hosil qilgan chuqurlikda yotadi. Har qanday zichlanishda ikki xil tetraedrik bo'shliqlar bor. Ularning birida tetraedr yuqoriga yo'nalgan, boshqa birida pastga yo'nalgan.

Zich joylashgan r radiusli doirada N ta tetraedrik bo'shliqlar bo'lsa, ularda 2 N tetraedrik boshliqlarga ega va har bir bo'shliq 0,225 r radiusli doiralarni sig'dirishi mumkin. Tetraedrik bo'shliqlarni kubsimon geksagonal zichlanish strukturada mavjud bo'lishi 9.4-rasmda berilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, har bir bo'shliq 4 doira qo'shniga ega, ular qirralarda joylashgan. Dastlabki struktura ancha qattiq bo'lsa, katta o'lchamli doiralar bo'shliqda joylashadi.

Ko'pgina qattiq moddalarning strukturasi taxminan bir xil turdagi atomlarning zich joylanishi tipida bayon etilishi mumkin, bunda okaedrik va tetraedrik boshliqlar boshqa atomlar bilan band etilgan bo'ladi. Oktraedrik bo'shliqlar 0,414 r radiusli

doiralarni joylashtirishi, tetraedrik bo'shliqlar bo'lsa, har qanday 0,225 r radiusli doiralarni joylashtirishi mumkin.

9.2. Metallarning strukturasi[11]

Ko'p metallar zich joylashuvga ega ekanligi rentgenografik usullarda o'rganilgan, bunda metall atomlarining yo'nalgan kovalent bog' hosil qilish qobiliyati bo'sh ekanligini ko'rsatadi. Zich joylanish oqibatlaridan biri metallarning zichligi yuqori ekanligidir, chunki kichik hajmda katta massa to'plangan. Haqiqatda d-metallarinig o'rta qismida joylashgan elementlar (iridiy va osmiy yonidagilar) odatdagi holatda eng zichligi katta qattiq moddalardir. Geksagonal zich joylasuvga ega elementlar uchun ideal zich joylashuvdan chetlanish odatiy holat va ko'p holatlarda qavatlar orasidagi masofalar nazariy ko'zda tutilganidan ancha katta bo'ladi.

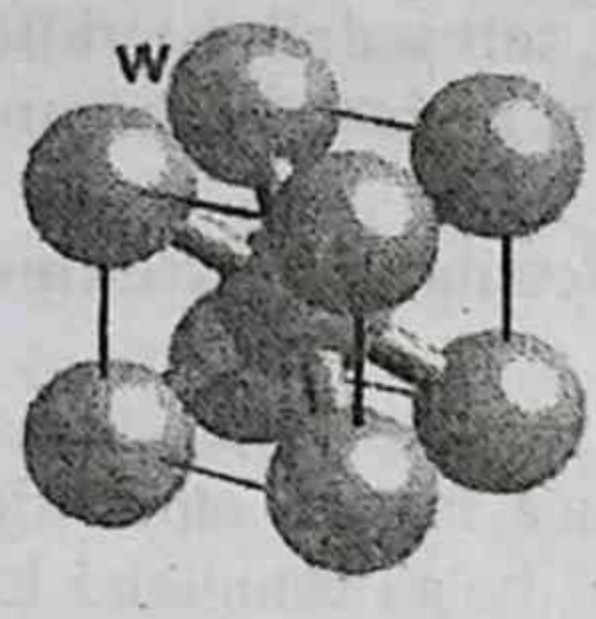
9.2.1. Politipiya

Metallga ega bo'lgan strukturalar turlari (zich geksagonal joylasuv yoki kubsimon zich joylashuv), uning elektron tuzilishiga bog'liq, atomlar orasidagi ikkinchi qavatdagi o'zaro ta'sirga va bog'larning qoldiq effektiga bog'liq bo'ladi. Aslida zich joylashuv ikkita odatdagi politiplardan biriga A BAB.... yoki ABCABC... zich joylashuvlar qavati yanada murakkab shaklda bir-biri bilan bog'lanishi va cheksiz sondagi joylashuvlar mavjud bo'lishi mumkin.

Kobalt ana shunday murakkab politipiyaga misol bo'la oladi. 500 K da u kubsimon zich joylashuvga ega, lekin sovutilganda fazalar o'zgarishi amalga oshadi. Olingan struktura tasodifiy bog'langan (ABACBABABC....) zich joylasuv qavatlaridan iborat. Kobaltning ba'zi namunalarida (shuningdek SiC da ham) politipiya tasodifiy emas , ketma-ketlik bir necha yuz qavatdan so'ng takrorlanadi. Bu hodisani valent kuchlar ta'sirida tushuntirish qiyin. Uzoq davrli takrorlanish sababi kristallarning spiralsimon o'sishi oqibatida yuzaga kelishi mumkin, spiralning bir necha yuz aylanishi ketma-ket takrorlanadi. Zich joylashgan strukturalarda ham politipiya hodisasi ba'zan kuzatiladi.

---

[11] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.



9.5-rasm. Volframning hajmi markazlashgan kub kristall tuzilishi.

25 °C 101,3 kPa(1 bar) bosimda ba'zi metallarning strukturasi

9.1-jadval

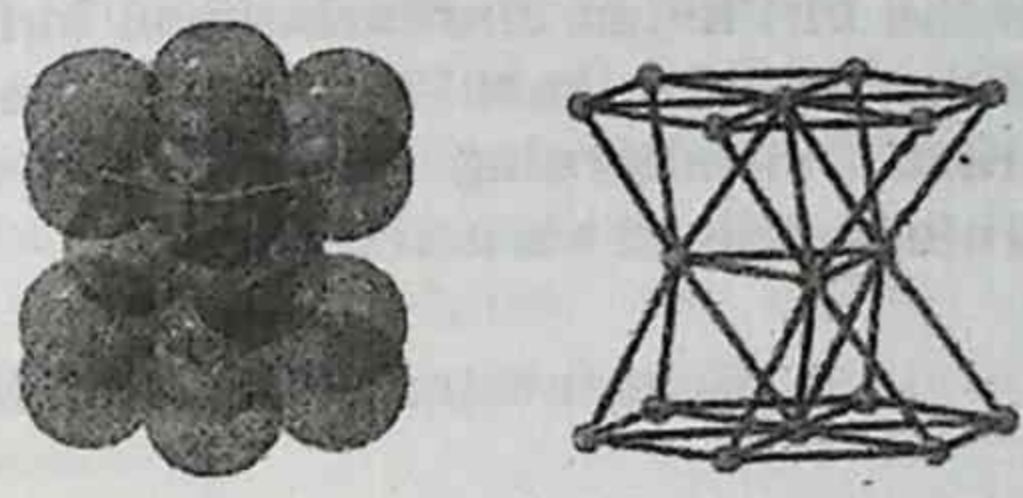
Kristallik struktura	Elementlar
Zich geksogonal joylashuv	Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn
Kubsimon zich joylashuv	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb, Pt
Kubsimon hajmi markazlashgan joylasuv	Ba, Cr, Fe, W, ishqoriy metallar
Oddiy kubsimon (kub P)	Po

9.2.2. Zich joylashuv kuzatilmaydigan strukturalar

Hamma metallar ham zich joylashuvga ega bo'lavermaydi, boshqacha joylashuv usullari ham bor, ularda ham fazo xuddi shunday samarali ishlatiladi. Zich joylashuvga ega metallar ham qizdirilganda fazaviy o'zgarishlarga uchrab zichligi kam joylashuvga o'tib atomlarning issiqlik tebranish amplitudalari ortib boradi.

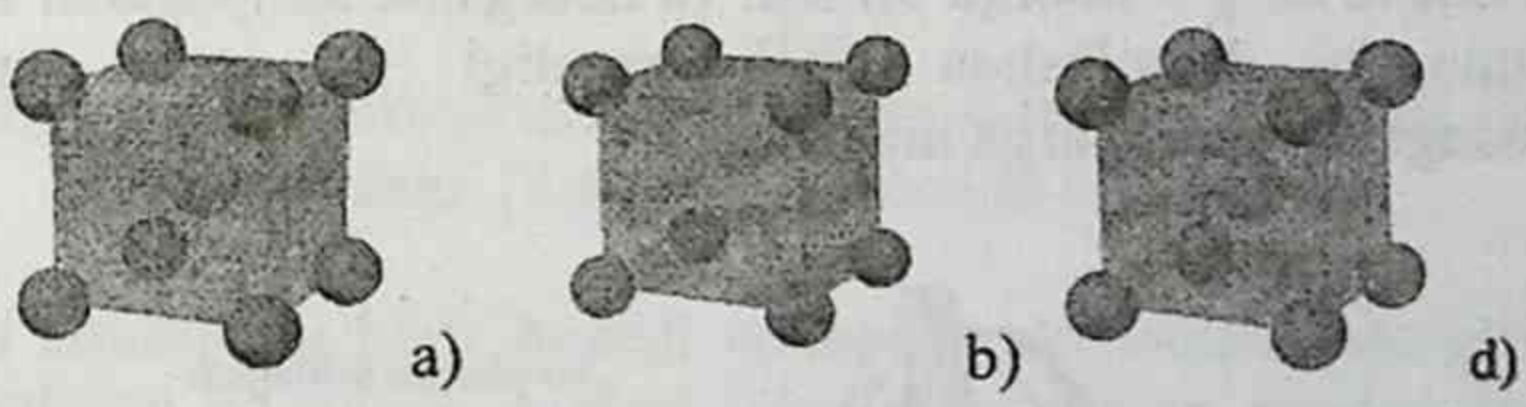
Eng keng tarqalgan strukturalardan biri hajmi markazlashgan kub strukturadir (kub-1 yoki HMK), unda doiralar qirrada va kub markazida joylashgan (9.5-rasm). Shunday strukturaga ega bo'lgan metall atomlari koordinatsion soni 8 ga teng. Hajmi markazlashgan kub strukturalarda geksogonal(9.6-rasm) zich joylashuv (GKS) va kubsimon zich joylashuvga (KZS) (ularda koordinatsion son 12 ga teng) ko'ra joylashuvi zich bo'lmasa ham, farqi juda katta emas. HMK strukturada markaziy atom ikkinchi koordinatsion sferada 6 ta qo'shniga ega bo'lib, eng yaqin qo'shnilardan bor-yo'g'i 15 % uzoqlikka ega (9.6-rasm). Zich joylashuvlarda to'ldirilmagan bo'shliq 26% bo'lgan holda bu joylanish 32 % to'ldirilmagan bo'shliqqa egaligi aniqlangan (9.1-jadval).

Metallarning ichida kam uchraydigani primitiv kub struktura bo'lib (kub –P), ularda doiralar faqat kub qirralarida joylashgan (9.7-rasm). Kub-P strukturada



9.6-rasm. Geksagonal zich joylasuv politiplarining hosil bo'lishi va uning kristall tuzilishi[12].

koordinatsion son 6 ga teng. Polloniy shakl o'zgarishlaridan biri(o-Po) normal sharoitda shunday strukturada uchraydigan elementlarga birdan-bir misoldir. Qattiq simob ham shunaga o'xshash strukturaga ega:u oddiy doiralarni kubga terish orqali hosil qilinadi va kubni hajmiy diagonal bo'yicha tortiladi.



9.7-rasm. Hajmi markazlashgan yacheykasining panjarasi (a), primitiv kub yacheykasining panjarasi (b) va qirrasi markazlashgan yacheykaning panjarasi (d).

Vismut odatdagi sharoitda qavatsimon tuzilishga ega bo'lsa ham, bosimni ko'tarilishi bilan avval primitiv kubsimon va keyin hajmi markazlashgan kub strukturaga o'tadi. Yuqorida keltirilgan strukturalardan murakkabroq tuzilishga ega bo'lgan metallarda oddiy strukturalarning buzilgan variant ko'rsatilgan bo'ladi.

Ruz va kadmiy, masalan, deyarli geksagonal zich joylasuvga ega, atomlarning zich joylashgan qatlamlari ideal geksagonal zich joylashuvdan anchagina kattaroq masofada joylashgan bo'ladi. Bu farq qatlamlardagi atomlarning o'zaro ta'siri tekislikda ancha kuchli

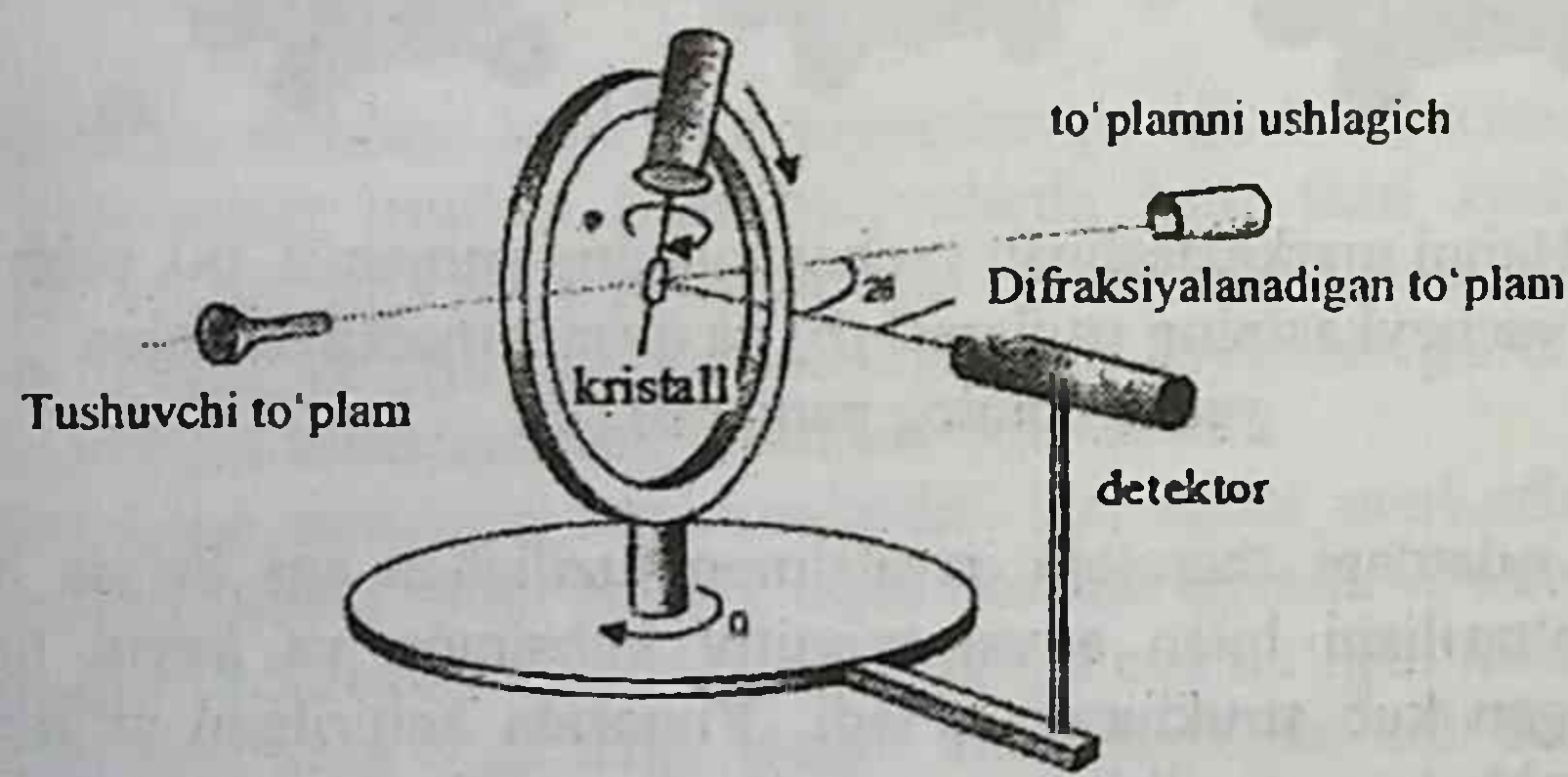
[12] D.Shriver, M.Weller, T.Overton,J.Rourke, F.Armstrong, Inorganic Chemistry, New-York, 2014, P.70.

ekanligidan dalolat beradi, bu esa atomlarni yaqinlashtirib, qo'shni atomlarni chiqarib yuborishga intiladi.

Zich joylashuvlarga kirmaydigan va eng ko'p tarqalgan strukturalardan biri hajmi markazlashgan kub struktura; primitiv kub struktura kamdan-kam uchraydi. Yuqorida ko'rsatilgan strukturalardan metallarning murakkab strukturalari oddiy strukturalarning buzilgan variantlaridir.

9.3. Rengenostrukturaviy analiz

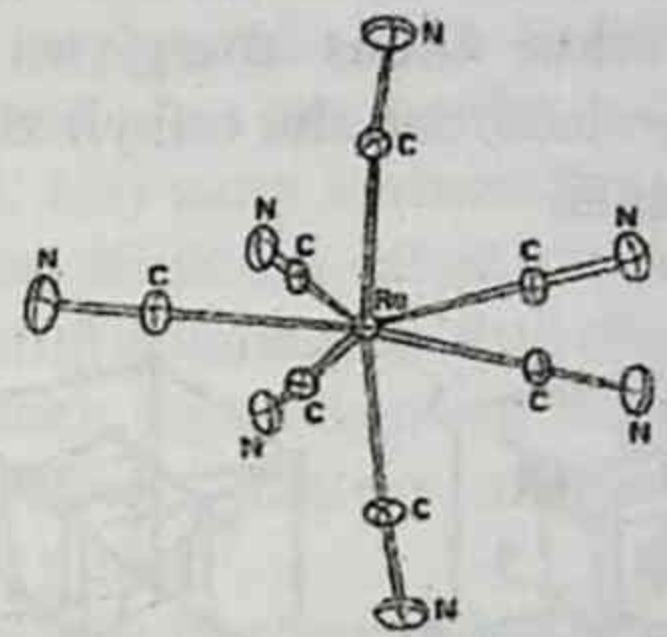
Qattiq jismlar va molekualarda atomlarning joylashgan joyini aniq ko'rsatadigan eng tarqalgan va aniqligi yuqori bo'lgan usullardan biri bu rengenostrukturaviy usuldir. Noorganik kimyoda rentgenostrukturaviy usul organik kimyodan ham ahamiyati katta, chunki noorganik moddalar molekulalari va qattiq jismlarning strukturalari juda xilma-xildir. Organik modda molekulalarining taxmin qilingan strukturasi spektroskopik usullar bilan aniqlanishi mumkin, lekin noorganik moddalarda bu usullarni yaroqligi kam. Buni ustiga noorganik modda molekulalarida bog'lar ancha ko'p e'tiborga olinadi va noorganik kimyogarlar kimyoviy bog' tabiatini baholashda bog' uzunligi va valent burchaklar to'g'risidagi ma'lumotlarga tayanadilar.



9.8-rasm. Rentgen difraktometrining sxemasi.

Odatda monokristalli rentgen difraktometri (9.8-rasm) aniq to'lqin uzunligiga ega bo'lgan Rentgen nurlanishi manbasidan, monokristallni ushlagichdan va detektordan iborat. Detektor va kristallning holati, u odatda anchagina kichik o'lchamga ega (tomonlari 0,2 mm dan), u

kompyuter tomonidan nazorat qilinadi. Kristallning aniq joylanishida rentgen nurlari oqimi ma'lum burchak ostida difraksiyalanadi va uni intensivligi signallari difraksiyalangan oqim yo'nalishida detektor yordamida o'lchanadi. Kompyuter nazoratida detektor har bir nurlanish, qaytish va shaffof o'zgarishlar nusxasini oladi. Odatda 1000 dan ortiq reflekslar holati va intensivligi ro'yxatga olinadi va shaffofligi yoziladi, shunda har bir struktura parametri uchun 10 dan ortiq kuzatiladigan parametrlar olinib (atomlarning holati va issiqlik parametrlar, atomlarning issiqlik harakati kuzatiladigan fazoning aniqlanish sohalari,- ellipsoid issiqlik tebranishlari).



9.9-rasm. Rentgenostrukturaviy tahlil asosida K_4 $[Re(CN)_7]$. $2H_2O$ tarkibidagi $[Re(CN)_7]^{4-}$ ionning tuzilishi.

Ayni strukturani biror modeli tanlanib yoki tanlash «to'g'ri usul» yoki difraksion qo'shilish usullari bilan atomlarning qanday joylanish imkoniyatlari borligi tanlanadi. Ushbu struktura modeli atomlar holatlarini sistematik siljishi hisoblanadigan va tajribalarda aniqlangan reflekslar ravshanligini solishtirib aniqlanadi. 9.9-rasm rentgenostrukturaviy tahlilning grafik taqdim etilgan natijalarini namoyish etadi.

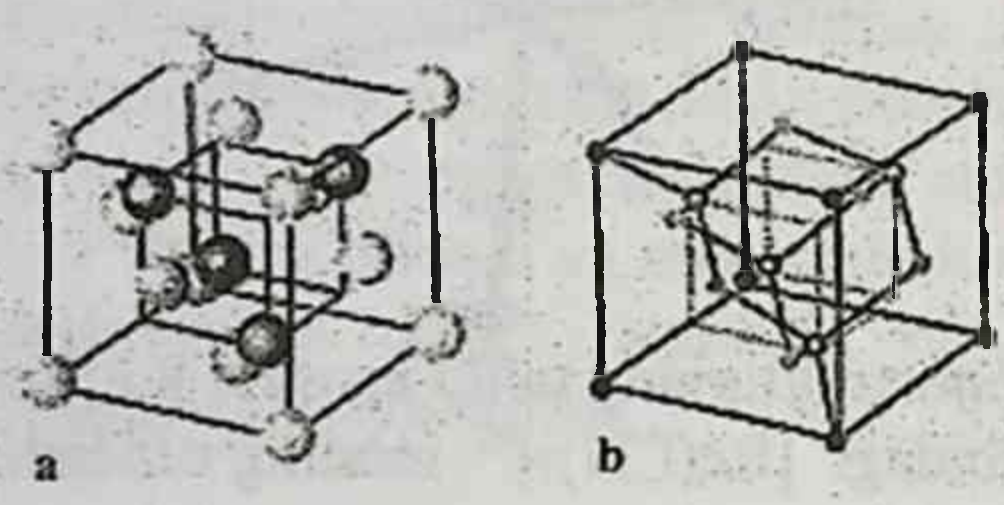
Bunday diagrammalarda qattiq jism molekulasi tarkibidagi bog' uzunligi, valent burchaklar ko'rsatiladi. Buni ustiga atomlar ellipsoidlar bilan belgilanib, atomlarning issiqlik tebranish amplitudalari va yo'nalishlari mos kelishi e'tiborga olinadi.

9.4. Metallarning polimorfizmi

Polimorfizmning keng tarqalishiga sabab metall atomlari hosil qiladigan bog'larning yo'nalishi ozligi hisoblanib, u har xil sharoitda (bosim va haroratda) turlicha kristallik shakllar yuzaga kelishini

ko'rsatadi. Masalan, temir qizdirilganda atomlar har xil zich joylashuvni hosil qilib bir necha qattiq fazali o'tishga uchraydi. Polimorf metallar odatda (har doim ham emas) α,β,γ... holatlarda harorat ortishi bilan belgilanadi. Ba'zi bir metallar o'zlarining past temperaturali shakllariga yuqori haroratda ham qaytadi.

Temir masalan, quyidagi polimorf shakl o'zgarishga ega: α-Fe u hajmi markazlashgan kub kristall panjarali yacheykaga ega u 906 °C gacha mavjud bo'ladi, γ Fe geksagonal kub kristall panjarali holatda u 1401 °C gacha saqlanadi. Keyin α-Fe yana paydo bo'ladi va suyuqlanish harorati 1530 °C gacha saqlanadi. β-Fe geksagonal zich joylashuvga ega yuqori bosimda hosil bo'ladi. Juda yuqori bosimlarda zichligi katta fazaning erkin Gibbs energiyasi yuqori zichlikka ega bo'lgan fazadan yuqori bo'ladi, ana shu tufayli zichligi katta fazaga o'z-o'zidan o'tish amalga oshadi.



9.10-rasm. α – Sn tuzilishining ikkita usuli.

Ularning geksagonal kub zichlanish bilan bir xil ekanligini aytib o'tamiz, bunda qo'shimcha qalay atomlari tetraedrik bo'shliqlarning yarmini egallagan. Xuddi shunday struktura olmos, kremniy va germaniyda uchraydi.

Xona sharoitida qalay oq qalay holatida bo'ladi (β-Sn) 14,2 °C haroratda u kulrang qalayga (α-Sn) o'tadi, lekin o'tish past haroratda metallni ancha uzoq vaqt ushlab turgandagina amalga oshadi. Kulrang qalay olmosga o'xshash tuzilishga ega (9.10-rasm). Oq qalayning tuzilishi juda boshqacha. Undagi har bir atom 4 ta eng yaqin qo'shniga ega bo'lib, ular kulrang qalayga nisbatan anchagina kattaroq masofada, ya'ni yuqori haroratli shakl o'zgarishga nisbatan kutilgan holatda joylashgan. Lekin oq qalay ancha sezilarli zichlikka ega (7,1 g/sm ^{3} kulrang qalay 5,75 g/sm^3). Bu holat oq qalaydagi ikkinchi koordinatsion sferadagi doiralarning joylanishi kulrang qalayga nisbatan ancha yaqin

masofada ekanligini ko'rsatadi, ushbu holat atomlarning ancha zich joylashganligini bildiradi.

Shuning uchun ham qalayning konsentrlangan xlorod kilotada erishida oq qalay $SnCl_2$ va kulrang qalay $SnCl_4$ hosil qilishi strukturaning kimyoviy xossalarga ta'sirini ko'rsatadigan juda qiziq faktlardan biri hisoblanadi. Bu xulosa $dG_m = V_m dp$ termodinamik munosabatdan kelib chiqadi va unga ko'ra Gibbs energiyasining molyar miqdori molyar hajm katta bo'lganida bosimga kuchli bog'langanligini ko'rsatadi.

Hajmi markazlshgan kub strukturani past haroratda zich joylasuvlar hosil qiladigan metallar yuqori haroratda hosil bo'ladi, chunki ular issiqlik tebranma amplitudalarni ortishi yuqori haroratli shakllarda zichligi kam holatlarni talab qiladi. Ko'p metallarda (masalan, Ca, Ti va Mn) fazalar o'tish harorati xona haroratidan yuqori; ayni paytda boshqa metallarda (masalan Li, Na) xona haroratidan pastda. Empirik jihatdan hajmi markazlashgan kub struktura valent elektronlari soni kam bo'lgan atomlar uchun xos ekanligi aniqlangan. Ana shu nuqtayi nazardan aytish mumkinki, kationlarni zich joylasuvga yig'ish uchun ularning elektron zichligi katta bo'lishi kerak, ishqoriy metallar bo'lsa, buning uchun yetarli elektronlarga ega emas.

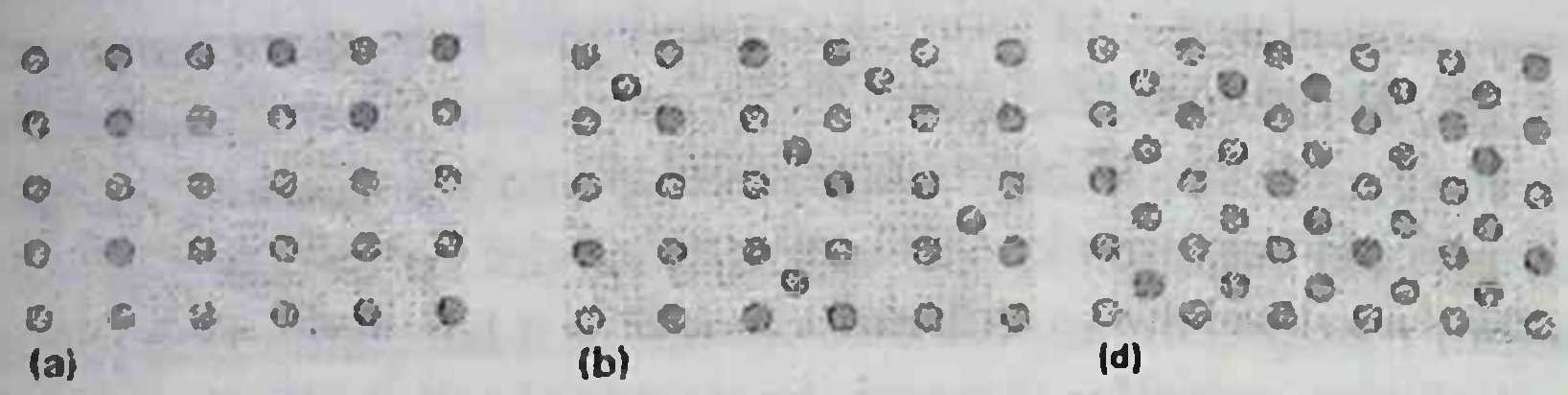
Polimorfizm metallik bog'larning bo'sh yo'nalganligidan kelib chiqqan holatdir. Hajmi markazlashgan kub struktura past haroratlarda zich strukturalarga ega metallar uchun odatiy holat bo'lib, atomlarning tebranma amplitudalarini ortishi zich joylashuvi kam bo'lgan strukturalar hosil bo'lishiga olib keladi.

9.5. Qotishmalar

Qotishmalar – suyqlantirilgan metallarning aralashtirishdan tayyorlangan, so'ngra aralashmani sovutib olingan bir jinsli tizimlardir. Ular bir metallning atomi boshqasida taqsimlangan, aniq tarkibga ega birikmalar va ichki strukturali bo'lgan bir jinsli qattiq eritmalar hisoblanadi.

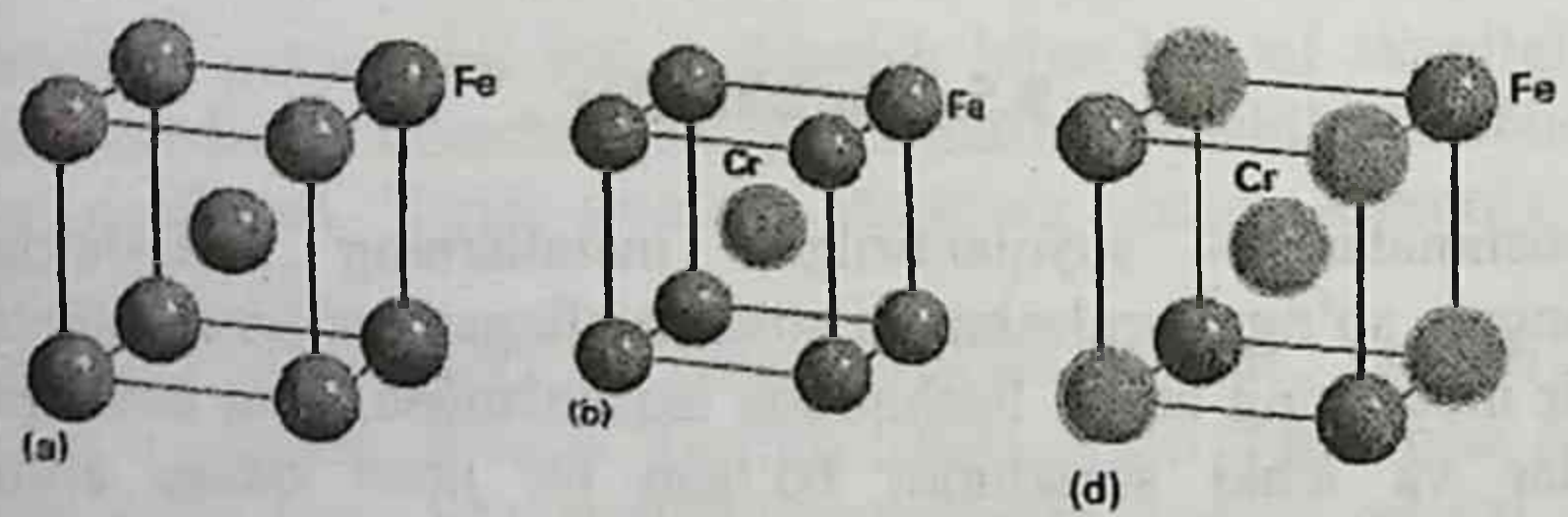
Qattiq eritmalar ikkiga: qattiq «mehmon» eritmalarga va qattiq almashingan eritmalarga bo'linadi. Metall erituvchining joylaridagi ma'lum holatlar erigan metall atomlarining almashinuvi natijasida qattiq eritmalar hosil qiladi(9.11a-rasm). Qattiq «mehmon» eritmalarda metall erituvchining panjarasidagi tugunlar orasidagi bo'shliqlar erigan metallning atomlarini mehmon bo'lib kirib borishi natijasida qattiq eritmalar hosil bo'ladi(9.11b-rasm). Lekin bunday bo'linish doim ham

to'g'ri kelavermaydi (9.11d-rasm), ba'zan qattiq «mehmon» eritmalar boshqa strukturalardagi atomlarni ba'zi qismlarining almashinuvi deb ham qaraladi.



9.11-rasm. Almashingan (a) va «mehmon» qotishmalar (b). Ba'zi holatlarda qattiq eritmaga atomlarning boshqa strukturasiga atomlar qismlari kirib qolgan mahsulotlar (d) deb qaralishi mumkin.

Yaxshisi qattiq eritma – bu yangi modda uni strukturasini dastlabki metall strukturasi bilan bog'lashi tasodifiy tavsifga ega. Juda yaxshi misol sifatida latunni olsa bo'ladi (misdagi 40 % rux bo'lishi), bronza (boshqa metallning misda erishi, quyilgan bronza (10 % qalay va 5 % qo'rg'oshin) va zanglamaydigan po'lat (temir tarkibida 12 % xrom).Bu holat ayniqsa temir qotishmalarida 9.12-rasmda yaqqol ko'rinadi. Toza temirning ozida kristallik panjara hajmi markazlashgan kub panjara (9.12a-rasm). Qotishmalarda avval markazda keyin esa kristall tugunlarida ham xom atomlarning almashinuvi kuzatiladi (9.12b va d-rasm).



9.12-rasm. Temir kristallarining(a) va uning xrom bilan hosil qilgan qotishmalarini(b,d) tuzilishi.

9.5.1. Qattiq almashingan eritmalar

Qattiq almashingan eritmalar quyidagi 3 holatda hosil bo'ladi:

1. **Elementlarning atom radiuslari bir-biridan hech bo'lmasa 15 % ga farq qiladi.**

2. Toza holatlarda metallarning kristall strukturalari bir xil; bu metallarning ikki turi bir-biriga kirishish qobiliyatiga ega orasidagi o'zaro ta'sir yo'nalgan hisoblanadi.

3. Komponentlarning elektromusbat xarakteri bir-biriga yaqin, aks holda birikma hosil bo'lish ehtimolligi katta bo'lar edi.

Zero, natriy va kaliy kimyoviy juda o'xshash elementlar bo'lib, ular hajmi markazlashgan strukturaga ega, natriyning atom radiusi (1,91 A) kaliyning atom radiusidan 19 % ga kam(2,35 A)va ikkala metall qattiq eritma hosil qiladi. Boshqa tarafdan, qo'shni d-blok elementlari bo'lgan mis va nikel bir xil geksagonal kub kristall zichlanishga ega bo'lgan holda , ularning atom radiuslari (Ni ,25 A, Cu 1,28 A farq bor-yo'g'i 2,3 %) va ular toza nikeldan toza misgacha bo'lgan uzluksiz qattiq eritmalar qatorini hosil qiladi. Misning IV davrdagi boshqa qo'shnisi rux ham yaqin atom radiusiga ega (1,37 A 7% ga farq qiladi), lekin ruxning strukturasi geksagonal zich joylasuvga ega element. Shuning uchun bu elementlar faqat qisman aralashadi va qattiq eritmalar chegaralangan kosentratsiyalar oralig'idagina hosil bo'ladi.

Qattiq almashingan eritmalar agar yuqoridagi shartlar bajarilsa hosil bo'ladi.

9.5.2. Metallmaslarning qattiq «mehmon» eritmalari

Metallmaslarning qattiq «mehmon» eritmalari metallmaslar ishtirokida hosil bo'ladi (masalan bor va uglerodda), bu holatlarda ularning atomlari erituvchining chuqurlariga kirishi mumkin bo'lar dajada kichik bo'lishi kerak. Kichik atomlar «mezbon» metallning dastlabki panjara strukturasini saqlashi kerak. Bunda metall atomlarining soni bilan «mehmon» atomlari orasida eng oddiy nisbat (Fe_3C), ya'ni metallarning bo'shliqlarida kichik atomlarning joylanishi tartibsiz taqsimlanishi kerak bo'ladi. Birinchi holatda kimyoviy birikma hosil bo'ladi va ikkinchi holatda qattiq eritma hosil bo'ladi. Atomlarning o'lchamini tahlil etish qattiq eritma hosil bo'ladimi yoki yo'qmi hal etishga yordam beradi. Xullas, eng katta «mehmon» atomlarning o'lchami ham zich joylanishni buzmasdan qabul qilinishi va ayni paytda oktaedrik bo'shliqlar o'lchamiga ham mos bo'lishi, ya'ni 0,414 r radiusga (agar struktura qattiqlarga mos kelsa) yaqin bo'lishi kerak. H,B,C va N «mezbon» metallning strukturasiga «mehmon» bo'lishi uchun metall «mezbon»-ning atom radiusi 0,90 A, 1,95 A,1,88 A va 1,80 A mos ravishda kichik bo'lishi kerak. IV davr metalli nikel (atomning radiusi 1,3 A)

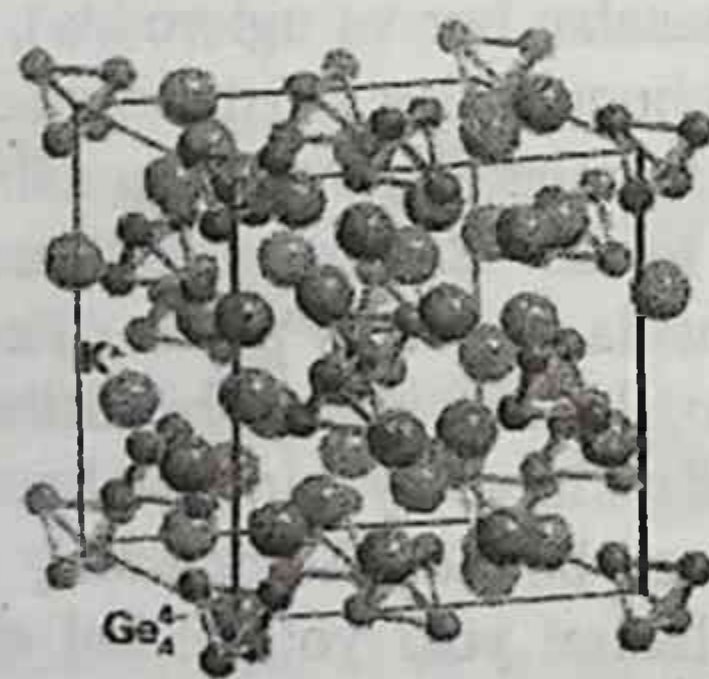
keng chegarada «mehmon» bor, uglerod va azot bilan «mezbon» qattiq eritmalarining hosil bo'lgan «mehmon» atomlar "xo'jayin" bilan o'ziga xos bog'lanishlar borligini ko'rstadi.

«Mehmon» va «mezbon» turidagi qattiq eritmalar metallmas atomlarining dastlabki metallda bo'sh chuqurlardan ancha kichik bo'lgan holatlarda yuzaga keladi.

9.5.3. Intermetallidlar

Qattiq holatdagi metall va metallmaslarning mehmon-mezbon eritmalaridan tashqari qattiq eritmalar sinfi borki, ularni yaxshisi elektromanfiyligi yaqinligiga qaramasdan ikki metalldan hosil bo'lgan kimyoviy birikmalar deb qarash kerak. Masalan, metallarning suyuq aralashmasi sovutilganda ma'lum strukturaga ega bo'lgan va dastlabki strukturaga hech qanaqa aloqasi bo'lmagan yangi fazali strukturalar paydo bo'ladi. Bu fazalar intermetallidlar deyiladi. Ularga misol qilib, β- latunni (CuZn)olsa bo'ladi va tarkiblari $MgZr_2$, Cu_3Au va Na_5Zr_2 ni olish mumkin. Bu kimyoviy formulalar fazalar diagrammasidagi chegara tarkiblarni ko'rsatib odatdagi kimyoviy birikmalarga kirmaydi. K_4Ge_4 intermetallik birikma kristallari tuzilishi 9.13-rasmda keltirilgan. Kristall tugunlarida Ge_4^{4-} ionlari tetraedrik boshliqlarda ularni atrofida K^+ ionlari joylashgan.

Intermetallidlar ikki metalldan hosil qilingan birikmalardir.



9.13-rasm. Kristall tugunlarida Ge_4^{4-} ionlari tetraedrik boshliqlarda ularni atrofida K^+ ionlari joylashgan.

9.6. Ionli birikmalar

Ion birikmalar, masalan. Natriy xlorid kaliy nitrat, mo'rtligidan bilinadi, bu esa o'z navbatida kation hosil bo'lganidan so'ng bo'shagan

elektronlar, qo'shni anionga harakat qiladi, ammo elektron gaz hosil bo'lmaydi. Ular qoidaga ko'ra yuqori suyqlanish haroratiga ega, ko'plari polyar erituvchilar, albatta suvda eriydi. Ammo kalsiy ftorid – yuqori suyqlanish haroratiga ega modda, lekin suvda erimaydi. Ammoniy nitrati ion birikma, lekin suyqlanish harorati 170 °C (juda beqaror). MgO va NH_4NO_3 dagi anomaliya ion bog' ta'rifini ancha aniqlshtirishni talab qiladi.

9.6.1. Ion birikmalar

Ion birikmalarning rentgenografiyasi ionli kristall strukturalarda koordinatsion son kichik ekanligini ko'rsatadi. Bu kichik son ionli birikmalarning kichik zichligiga mos keladi. Shunga qaramay koordinatsion son metall bog'ning ion bog'dan farqlshga imkon beradi, ayni paytda kovalent strukturalarda ham kichik koordinatson son kuzatiladi (masalan olmos uchun koordinatsion son 4 ga teng), ana shu tufayli ham koordinatsion son juda aniq o'lchov bo'la olmaydi. Ion bog'ning ta'rifi uning xossalarini ion modeldan kelib chiqadigan qattiq jismda jamlangan qarama-qarshi zaryadli ionlarning jamlanishidan kelib chiqadigan elektrostatik tortishuviga bog'langan (bir paytni o'zida elektron qavati tugallangan ionlar orasidagi itarilish kuchlari e'tiborga olingan). Qattiq moddaning termodinamik xossalari nazariy ion model asosida yuzaga keladigan xossalarga tajriba natijalari mos kelganda ion bog' deb qabul qilinadi.

Ion model ta'rifiga ko'ra elektrostatik ta'sir kuchlari asosida qarama-qarshi zaryadlangan doiralar jamlamasidir. Bu model asosida qattiq moddaning tajribadagi termodinamik xossalari ion model asosida hisoblangan qiymatlarga mos kelsa, bu qattiq moddani ion birikma deb hisoblash mumkin.

9.6.2. Ion birikmalar turlarining asosiy strukturalari[13]

Bu yerda tavsif etilgan ion strukturalar ko'pdan qattiq moddalarning tuzilishini bayon etishda andoza sifatida kerak bo'ladi. Misol sifatida,osh tuzi NaCl ko'pgina qattiq moddalarda ham uchraydi (9.2-jadval).

---

[13] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-61-86 с.

Moddalarni struktura tiplari bo'yicha taqsimlanishi

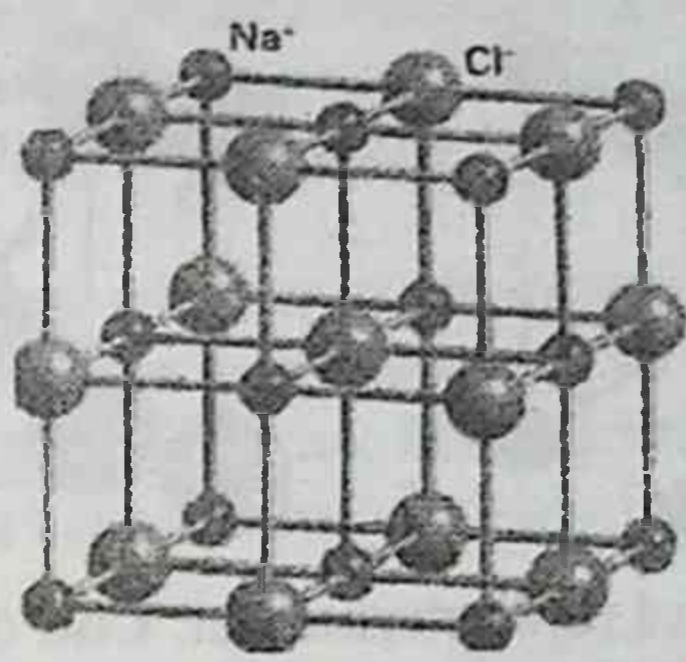
9.2-jadval

Kristall struktura	Moddalarga misollar
Antiflyuorit	K_20 , K_2S, Li_20 , Na_20 , Na_2Se, Na_2S
Seziy xloridi	CsCl, CaS, TISb, CsCN, CuZn
Flyuorit	Ca F_2, U0 $_2$, $BaCl_2$, HgF_2, P $b0_2$
Nikel ersenidi	N iA s , NiS, FeS, PtSn, CoS
Perovskit	C $aTiO_3$: $BaTiO_3$, S rT iO_3
Tosh tuz	NaCl, LiCl, KBr, RbCl, AgCl. AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs, UC, ScN
Rutil	TiO_2, M $n0_2$, S $n0_2$. $W0_2$, MgF_2, NiF_2
Sfalerit (aldama rux)	ZnS, CuCl. CdS, HgS, GaP, InAs
Viyursit	ZnS, ZnO, BeO, MnS, Ag_5l0_6, AlN, SiC, NH_4F

Ko'p moddalar strukturasi zich joylanishlar hosilasi deb qaralishi kerak, bunda anionlar (ba'zan kationlar) geksagonal kristall panjara yoki geksagonal kub kristall panjara hosil qilishi va eng asosiysi qarshi ionlarni panjaradagi oktaedrik yoki tetraedrik bo'shliqlarni egallashi e'tiborga olinadi.

Osh tuzining strukturasi. Osh tuzining strukturasi kubsimon zich joylashuvga ega bo'lib tugunlarda anionlar turadi va kationlar bo'lsa okaedrik bo'shliqlarni egallaydi (9.14-rasm). Har bir ion 6 ta qarshi ion bog'langan bo'lib, ular oktaedr qirralariga joylashgan. Har turdagi ionning koordinatsion soni 6 ga teng va bunda (6,6) koordinatsiya deyiladi. Bu yozivda birinchi son kationning koordinatsion soni, ikkinchi son bo'lsa anionning koordinatsion soni belgilangan.

Osh tuzi ion strukturasi likan qurshovini tasavvur etish uchun markaziy ionning yacheykadagi 6 ta eng yaqin qo'shnilari (9-14-rasm) kub qirralarida yotib, markaziy ion atrofida oktaedr hosil qiladi. Barcha qo'shnilar markaziy ionga teskari ishoraga ega. Ikkinchi koordinatsiyani hosil qiladigan 12 ta ion anchagina uzoqroq masofada elementar yacheyka qirralarini egallaydi va markaziy ion bilan bir xil zaryadga ega bo'ladi.Yacheyka qirralarida joylasgan uchinchi koordinatsion sferaga ega 8 ta ion markaziy ionga qarama-qarshi zaryadlangan. Elementar yacheykaga kiradigan har turdagi ion sonini aniqlash uchun, shuni hisobga olish kerakki, yacheyka ichiga to'la kirmagan hamma ionlar, nafaqat yacheykaga, balki u bilan chegaradosh qo'shni ionlarga ham tegishli bo'ladi:



9.14-rasm. Osh tuzining (6,6) strukturasi.

E'tibor beramiz geksagonal kub struktura 9.4-rasmdagi har bir oktaedrik bo'shliqlardagi anionlar strukturasiga o'xshaydi. Boshqa tarafdan geksagonal kub panjara zich joylashgan anionlarning kationlar bilan oktaedrik boshliqlarda joylashganini ko'rsatadi.

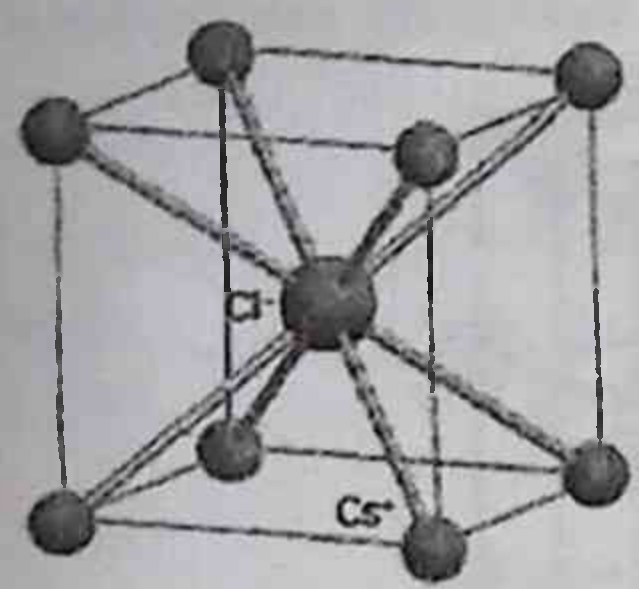
1. Elementar yacheykadagi ion o'ziga tegishli hissasi 1 ga teng.
2. Chegaradagi ionlar ikkita yacheykaga tegishli uni bizni qiziqtiruvchi yacheykaga ta'siri 1 / 2 ga teng.
3. Qirralardagi ionlar 4 ta yacheykaga tegishli bo'ladi va mos ravishda uni hissasi ¼ ga teng.
4. Tugunlardagi ion 8 ta bir-biri bilan uchrasada, cho'qqilar yacheykasiga tegishli va uning hissasi 1 / 8 .

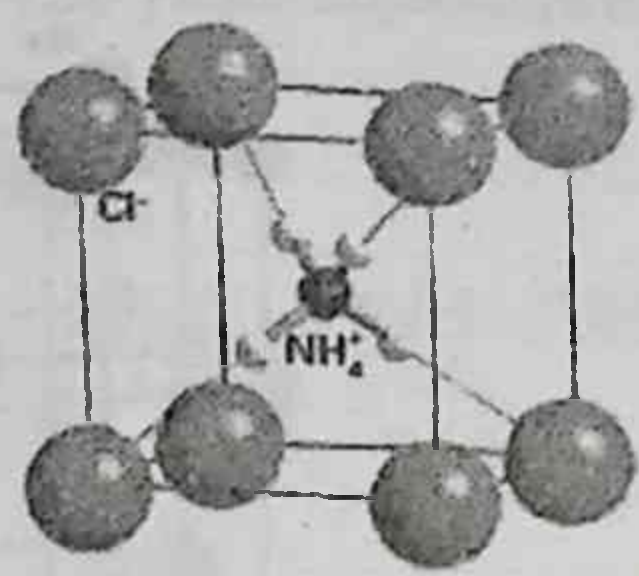
Elementar yacheykada (9.14-rasm) 4 ta natriy ioni 4 xlor ioni turadi va har bir elementar yacheyka to'rtta NaCl birliklarini saqlaydi.

Osh tuzi geksagonal kub strukturali anionlardan tashkil topgani va ularda oktaedrik bo'shliqlarda kationlar turadi (yoki teskarisi).

Seziy xloridning strukturasi. Seziy xlorid (9.15-rasm) osh tuzi strukturasiga nisbatan kam tarqalgan. Shunaqa kristallanish CsCl, CsBr va CsI hamda ion radiuslari yaqin bo'lgan boshqa birikmalar (masalan NH_4Cl). Seziy xlorid kub elementar yacheykaga ega, unda cho'qqilarda anion turadi, kationlar bo'lsa yacheyka markazida kub bo'shliqlarda turadi. Har bir ionning koordinatsion soni 8 ga teng. Ayni ionlar bir-biriga juda yaqin radiuslar, bu holda (8,8) struktura o'rinli bo'lib va boshqa qarshi ionlar uchun ham tegishli bo'ladi.

Seziy xlorid kub elementar yacheykaga ega, uni har bir cho'qqisi aninon bilan band, kationlar bo'lsa kub markazida (9.16-rasm) turadi (yoki teskarisi).





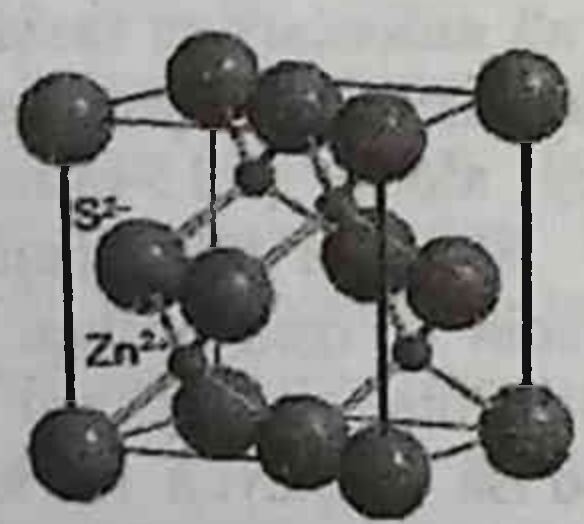
9.15-rasm. Seziy xlorid (8,8) strukturasi. Cho'qqilardagi ionlar 8 ta yacheykaga tegishli va 8 ta qo'shni bilan o'ralgan. Kationlar bo'lsa kub bo'shliqlarni egallaydi.

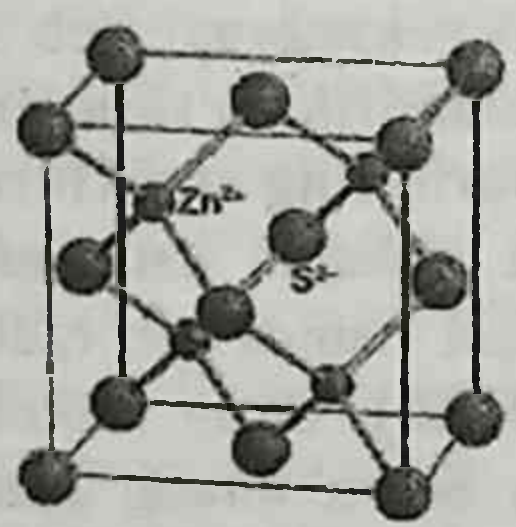
9.16-rasm. NH_4Cl kristallari seziy xlorid strukturasini teskarisi. Markazda kation va qirralarda anion joylashgan.

Sfarelit strukturasi. Sfarelit strukturasi (9.17- rasm) aldama rux nomi bilan mashur u ZnS mineralining nomidan kelib chiqadi. U kengaygan geksagonal kub panjarada anion turadi, kationlar bo'lsa tetraedrik bo'shliqlarni egallaydi. Har bir ion 4 qo'shni ion bian bog'langan, shuning uchun bu yerda (4,4) koordinatsiya mavjud.

Sfalerit anionlarning kengaygan geksagonal kub kristall panjara bo'lib, kationlar tetraedrik bo'shliqlarni egallagan.

Fluorit va antiflyorit strukturalari. Fluorit strukturasi fluyorit minerali CaF_2 nomidan kelib chiqqan. Bu mineralda Ca^{2+} kationi kengaytirilgan kub kristall panjara hosil qiladi, unda F^- anioni ikki xil turdagi tetraedrik bo'shliqlarni band etgan (9.18 rasm).



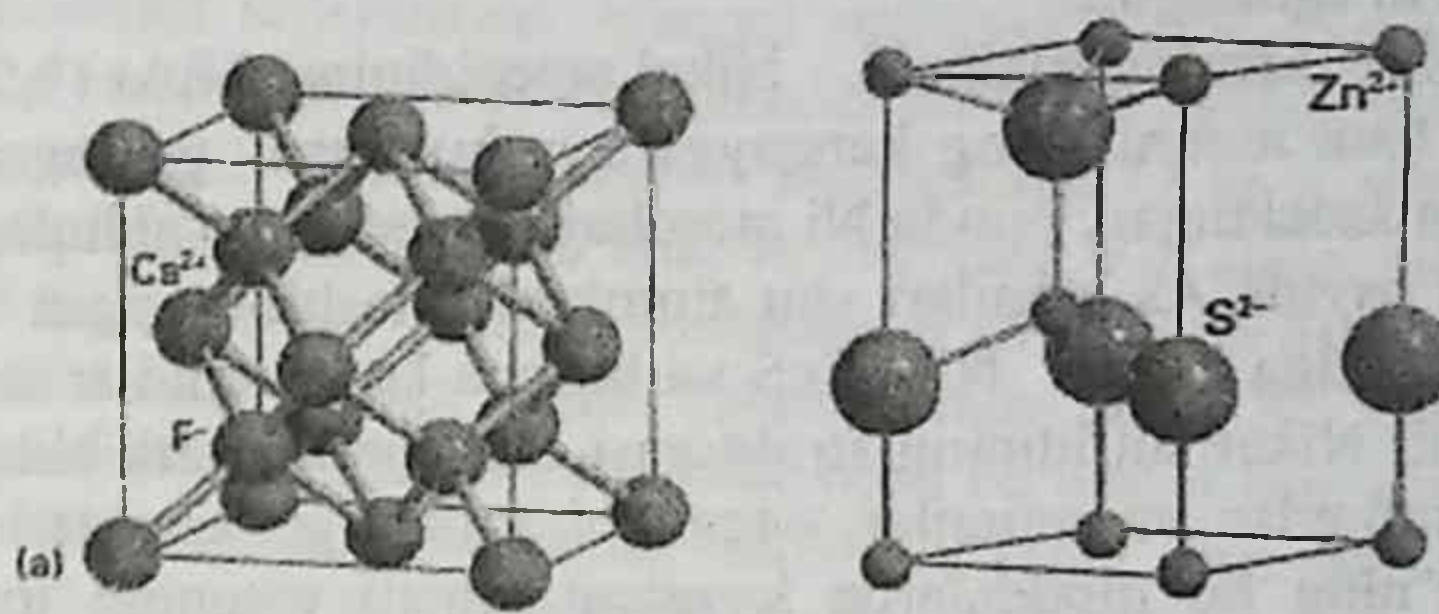


9.17-rasm. Sfaleritning (aldama rux) ikki xil usuldagi strukturasi (4,4). Uni 9.4-rasmdagi geksagonal kub kristall panjaraga o'xshashligini ta'kidlaymiz, uni tetraedrik bo'shliqlarini yarmi Zn^{2+} ionlari bilan band etilgan.

Antifluorit strukturasi bu fluorit panjarasiga teskari bo'lgan holda yuzaga kelib, ularda anion va kation turgan joylari almashtiriladi.

Bunday struktura ishqoriy metallar oksidlari uchun o'rinlidir, masalan K_2O. Ularda kationlar anionlarga nisbatan ikki marta katta bo'lib, ular geksagonal kub panjaradagi anionlarning barcha tetraedrik bo'shliqlarni egallagan.

Fluorit strukturasidagi anionlar o'zlarining tetraedrik turgan joylarida 4 ta eng yaqin qo'shniga ega. Kationlar bo'lsa kub qurshovga ega bo'lib 8 ta anion bilan o'rab olingan. Boshqacha qarashlarda anionning kub primitiv panjarasida kationlar kub bo'shliqlarni yarmisini egallagan.



9.18-rasm. Fluorit (8,4) strukturasi. Bu struktura kationlarning kub panjarasi bo'lib, unda anionlar barcha bo'shliqlarni egallagan. Boshqa tarafdan bu struktura kationlarning primitiv kub panjarasi bo'lib ularda anionlar kub bo'shliqlarni yarmini egallagan.

9.19-rasm. Viyursitning (4,4) kristall strukturasi. U kengaygan geksagonal zich joylashuvga ega.

Fluorit deyilishining sababi u oson suyqlanadi va suyuqlantiruvchi gorelka bilan qizdirilganda bug'lanib ketadi va shu tufayli uni qimmatbaho toshlardan farqlash mumkin. Ta'kidlaymizki, N atomlardan tashkil topgan panjara ikki baravar ko'p 2 N tetraedrik bo'shliqlarga ega. Ayni paytda bu struktura seziy xlorid bilan o'xshash bunda kub bo'shliqlarni barchasi band etilgan. Bu struktira (8,4) koordinatsiyaga ega bo'lib, unda anionlar kationlarga nisbatan ikki baravar ko'p. Antifluoritda bo'lsa teskari koordinatsiya, ya'ni (4,8).

Fluorit strukturasida anionlarning oddiy kub panjarasida kationlar kub bo'shliqlarni yarmini egallaydi. Boshqa holatda kationlarning kengaygan kub panjarasida anionlar tetraedrik bo'shliqlarning barchasini egallagan. Antifluoritning strukturasida kation va anionlar o'z joylarini almashtiradi.

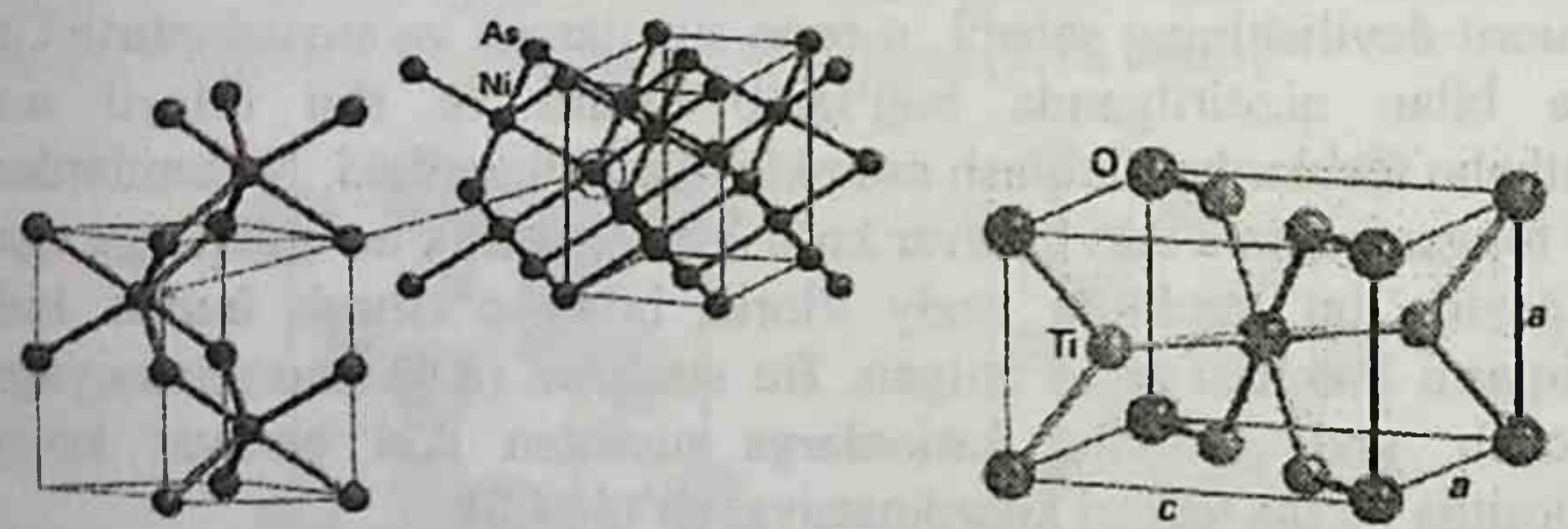
Vyurtsit strukturasi. Vyurtsit strukturasi oz nomini (9.19-rasm) rux sulfidining polimorf shakl o'zgarishidan olgan. Bu struktura sfalerit

strukturasidan farqi geksagonal kub kristall panjaraning xususiy holi bo'lib, unda sfaleritga o'xshash kationlar faqat bir xil tetraedrik bo'shliqlarni egallaydi.Vyurtsit strukturasi (4,4) koordinatsiyaga ega, bo'lib ZnO, AgI va SiC ning polimorf shakl o'zgarishlarida uchraydi (9.2-jadval). Sfarelit va vuyrtsit kation va anionlarining eng yaqin qurshov simmetriyasi bir xil, lekin ikkinchi koordinatsiya farq qiladi.

Vyurtsit strukturasi anionlarning kengaygan geksagonal zich joylanish holatining hosilasi bo'lib, kationlar bir xil tetraedrik bo'shliqlarni egallagan.

Nikel arsenidining tuzilishi. Nikel arsenidining NiAs (9.20-rasm) strukturasi ham anionlarning kengaygan va buzilgan geksagonal zich joylanishiga asoslangan, bunda Ni atomlari oktaedrik bo'shliqlarni egallagan, ayni paytda As atomlari shu atomlardan tashkil topgan trigonal prizma markazida turadi. NiS, FeS va boshqa ko'p sulfidlar shu tariqa kristallanadi. Nikel sulfidining strukturasi MX turdagi tarkibida qutblashadigan kationlar va anionlar tutgan birikmalarga xarakterli bo'lib, ularda bog'ning bu moddalarda kovalent tabiati ustunligi to'g'risida taxmin qilish mumkin bo'ladi. Shuni ta'kidlash kerakki, kristallanadigan strukturalarda to'la geksagonal zich joylanish hosil qiladigan birikmalar yo'q, chunki qavatlar bir-biriga metall ta'siri tufayli yaqinlashgan.

Nikel arsenidining tuzilishi anionlarning kengayib buzilgan geksagonal kristall panjarasiga asoslangan, unda kationlar oktaedrik bo'shliqlarni egallagan.



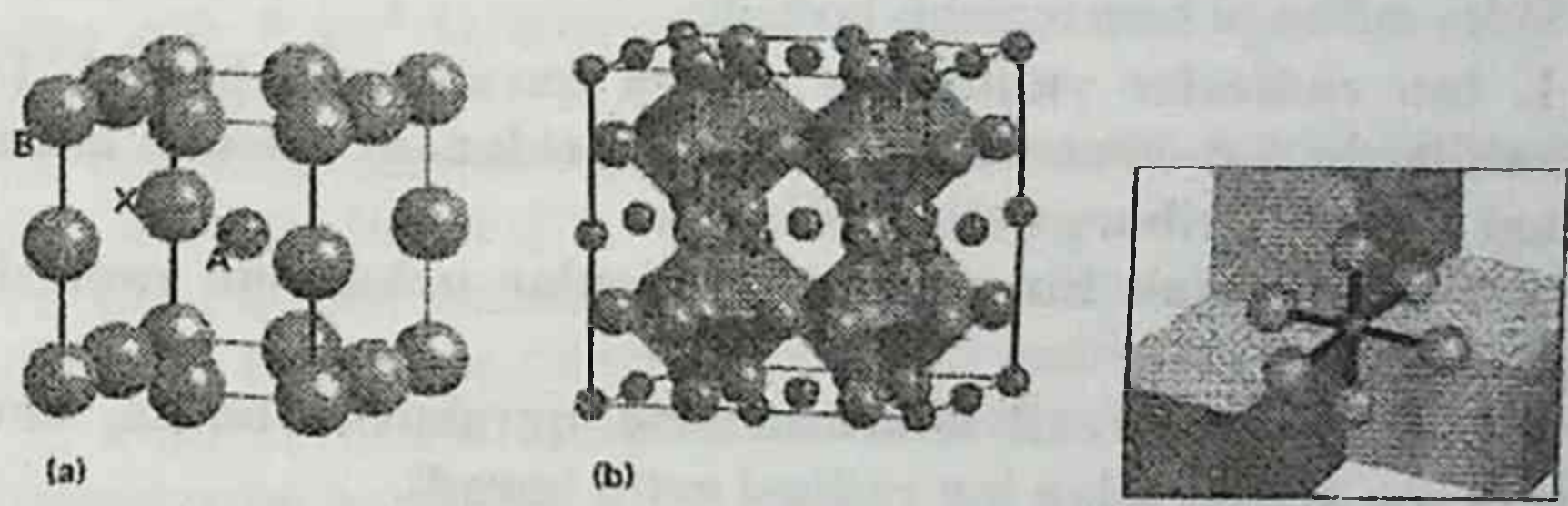
9.20-rasm. Nikel arsenidining strukturasi u geksagonal panjaraning xususiy holati bo'lib As va Ni atomlarining prizmatik va trigonal antiprizmatik lokal koordinatsiyasini e'tibotga olish zarur.
9.21-rasm. Rutil –TiO_2 ning struktura tuzilishi (6,3).

Rutil strukturasi. Rutil strukturasi (9.21-rasm) o'z nomini rutil minerali TiO_2 olgan. Bu anionlarning geksagonal zich joylasuviga misol

bo'lib kationlar oktaedrik bo'shliqlarning yarmini egallagan. Bunday joylanish titan atomlarining oktaedrik qurshovda bo'lishga intilishiga olib keladi. Har bir titan atomi 6 ta kislorod atomi bilan o'ralgan, har bir kislorod esa uchta titan atomi bilan o'ralgan, demak, rutil strukturasi (6,3) koordinatsiyaga ega. Ana shunday kristallanishga qalayning eng asosiy rudasi kassiterit ega va qator ftoridlar (9.2-jadval) shunday kristallanadi.

Rutil strukturasi anionlarning geksagonal zich joylashuviga ega, unda kationlar oktaedrik bo'shliqlarning yarmini egallaydi.

Perovskit strukturasi. Mineral perovskit $CaTiO_3$ strukturasi ko'p-dan-ko'p birikmalar ABX_3 strukturasini andozasi bo'ladi. Ideal perovskit strukturasi (9.22- rasm) kubdagi A atomlarning 12 ta X atomlarni va B atomlari o'ralishidan hosil bo'lgan va ular yana 6 X atomi bilan o'ralgan. A va B kationlari zaryadining summasi 6 ga teng bo'lishi kerak, bu bir necha xil usulda amalga oshadi (ularni ichida A^{2+} B^{4+} va A^{3+} B^{3+}), shuningdek aralash oksidli formulalar hosil bo'lishini ham e'tiborga olish kerak $A(B_{0,5}B_{0,5})O_3$, shuningdek $La(Ni_{0,5}Ir_{0,5})O_3$. Perovskit strukturalari juda qiziq elektrik xossalarga ega materiallar: p'ezoelektriklar, ferroeltriklar va yuqori haroratdagi o'ta kuchli o'tkazgichlarga tegishli.

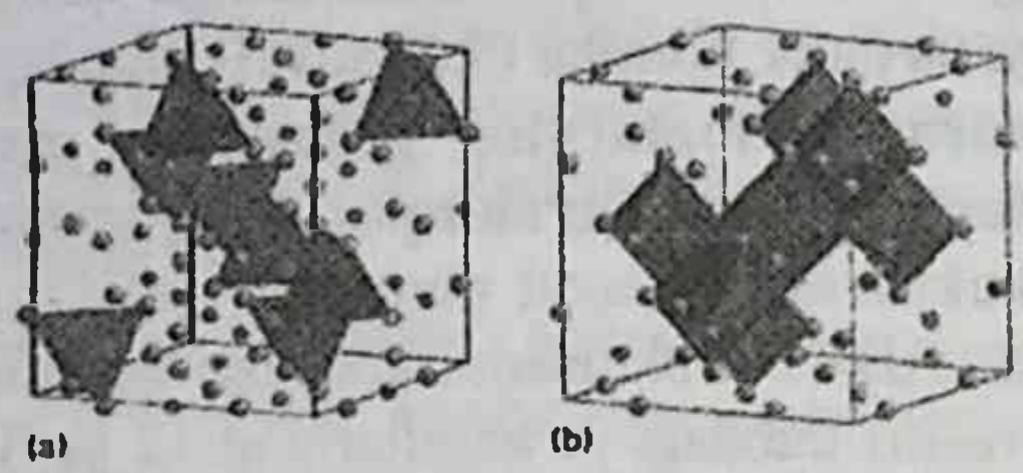


9.22-rasm. Perovskit strukturasi ABX_3 turi minerallari (a,b) $CaTiO_3$.
9.23-rasm. Titan atomining perovskitdagi lokal koordinatsion o'ralishi.

Perovskit strukturasi (ABX3)-kubda A atomi 12 ta X atomlari va B atomi qurshovida ular esa 6 ta X bilan o'ralgan.

Shpinellar. Mineral shpinell formulasi — $MgAl_2O_4$, umuman shpinellar AB_2O_4 formulaga ega. Shpinellar strukturasi O^{2-} hajmi markazlashgan kub panjarasidan iborat, ularda A kation tetraedrik bo'shliqlarni 1/8 qismini, B kation bo'lsa yarmini egallaydi (9.24-rasm). ionlar qayta taqsimlanishi amalga oshgan va formula $B[AB]O_4$ holatga o'tadi. Ba'zan shpinellar formulasini $A[B_2]O_4$ holatida yoziladi, kvadrat qavsda oktaedrik koordinatsiyadagi kationlar yozilgan. Shpinell tipida d-blokning bir qancha oddiy oksidlari masalan Fe_3O_4, Co_3O_4 va Mn_3O_4 lar kristallanadi. Bunda

A va B kationlar bir xil elementlardir. Ba'zan o'zgargan shpinellar uchraydi, ularda shpinellar strukturasi AB_2O_4 O^{2-} anionlarining qirralari markazlashgan kub panjarasi kuzatilib, anionlar tetraedrik bo'shliqlarning 1/8 qismini, B kation bo'lsa oktaedrik bo'shliqlarni yarmini egallaydi.



9.24-rasm. Shpinellar strukturasi AB_2O_4 bo'lib unda qirralari markazlashgan kub panjara kuzatiladi. Anionlar tetraedrik boshliqlarni 1|8 qismini (a) egallagan bo'lsa kationlar oktaedrik bo'shliqlarni yarmini (b) egallagan.

9.7. Ion radiuslar

Ion radiuslar uchun quyidagi umumiy qonuniyatlar kuzatiladi va ular atom radiusga ham tegishli bo'ladi:

1. Ion radiuslar yuqoridan pastga qarab ortib boradi. Faqat lantanidlarda 5-d elementlarda ortish cheklanadi n sabab lantanidlardagi siqilish e'tiborga olinishi kerak.

2. Davr bo'ylab bir xil zaryadli ionlar uchun ion radiusi kamayib boradi.

3. Agar ion har xil koordinatsion qurshovda bo'lsa, koordinatsion son ortishi bilan ion radiusi ortib boradi.

4. Agar element har xil zaryadli kationlar hosil qilsa, zaryad ortishi bilan kamayadi.

5. Odatda atom nomeri yaqin elementlarda kationlar anionlarga nisbatan kichik bo'lib, bu musbat zaryadlangan ionlar hosil bo'lishida elektron berilishi bilan amalga oshadi.

Yuqori oksidlanish darajasida kationlar katta anionlar bilan barqarorlanadi. Katta kationlar katta anionlarni barqarorlaydi. Termik beqaror birikmalar barqarorligi kation radiusi ortishi bilan ortib boradi. Reaksiyaning entalpiyasi yuqori bo'lsa, parchalanish harorati ham yuqori bo'ladi.

Har xil radiusdagi ionlar tutgan birikmalar qoidaga ko'ra suvda eriydi.Va teskarisi suvda kam eriydigan birikmalar ion radiusi bir-biriga yaqin bo'ladi.

9-bob bo'yicha savol va topshiriqlar

1. Oddiy moddalarning amorf va kristall tuzulishi to'g'risida tushuncha berning.

2. Necha xil zich joylashuvlar kuzatilishini misollarda tavsiflab bering.

3. Keng tarqalgan metallarda kuzatiladigan kristall panjaralarga misollar keltiring.

4. Zich joylashuvlarda kuzatiladigan bo'shliqlarning turini va ulardagi bo'sh fazoni foiz miqdorini ko'rsating.

5. Osh tuzi kristallida kation va anionning koordinatsion soni va ularning tugunlarda joylanish tartibini ifodalab bering.

6. Eng oddiy kub kristall panjara qaysi tomonlari bilan tavsiflanadi.

7. Yoqlari markazlashgan kub panjaraga ega bo'lgan metallarning kristall strukturasini misollarda ko'rsating.

8. Rux sulfid uchun necha xil kristall strukturalar uchraydi. Ular bir-biridan qanday farq qiladi?

9. Metall holatdagi natriy standart sharoitda hajmi markazlashgan kub kristall panjara hosil qiladi. Uning zichligi 0,97 g|sm^3 ekanligini e'tiborga olib 5 sm^3 kristall hajmida qancha miqdor natriy borligini hisoblab toping?

10. Quyidagi juftlardan qaysi biri suvda yaxshi eriydi? $SrSO_4$ yoki $MgSO_4$; NaF yoki $Na[BF_4]$?

11. CsCl kristall tuzilishi va NH_4Cl kristall tuzilshida qanday o'xshashliklar va farqlar bor. Ularning kristallari tuzilishini izohlab bering.

12. Rutil tuzilishini izohlang. Bu birikmada kationlar va anionlar koordinatsiyasini ko'rsating.

13. Temir tarkibiga xrom kirgizilishi uning kristall tuzlishida qanday o'zgarishlarga olib keladi.

14. Ionli birikmalar uchun qanday struktura turlari mavjud? Ular metallarning strukturasidan qanday farqlanadi.

15. Metallarning qotishmalari turlarini sanab o'ting. Ularni ichida qanday qotishmalar "mehmon-mezbon" turdagi strukturalarga kiradi?

16. Atomlar va ionlarning o'lchamlarida qanday farq bor. Bir guruhga tegishli metallarning atom radiuslari va ion radiuslarida o'zgarish qonuniyatlari bir xilmi yoki har xilmi?

17. Bir davrda o'ngdan chapga qarab borishda va bir guruhda yuqoridan pastga qarab borganda elementlarning ion radiusi qanday o'zgaradi?

10-bob. ERITMALAR

Ikki va undan ortiq komponentlardan va ularning o'zaro ta'sir mahsulotlaridan tashkil topgan gomogen sistemaga eritma deyiladi. Eritmalar tirik organizmlar hayotida muhim ahamiyatga ega. Masalan, qon, limfa, va so'lak suyuqliklari eritmalardir. Eritmalar kimyoviy birikmalar va oddiy mexanik aralashmalar o'rtasida oraliq holatni egallaydi.

Eritmalar kimyoviy birikmalarga o'xshash bir jinsli, ya'ni gomogen bo'ladi. Erish jarayoni kimyoviy reaksiyaga o'xshash issiqlik yutilishi yoki chiqishi bilan ro'y beradi. Eritmalar kimyoviy birikmalardan farq qilib tarkibi o'zgaruvchan bo'lib, ham erituvchi ham erigan modda xossalarini namoyon etadi. Erigan moddani erituvchidan fizikaviy usulda ajratib olish mumkin. Bu xossalari bilan eritma mexanik aralashmaga o'xshaydi.

Eritma tayyorlash jarayonida agregat holati o'zgarmaydigan komponent erituvchi hisoblanadi. Eritmalarda bir komponent ikkinchisida molekulalar, ionlar yoki atomlar holatida bir jinsli muhit hosil qilib tarqalgandir. Eritmalar gaz , suyuq va qattiq holatda uchraydi.

Gazlarning eritmalari. Erigan modda va erituvchi ham gaz bo'lgan aralashma sifatida havoni olish mumkin. Havo tarkibida hajm jihatidan 78% azot, 20-21% kislorod, qolgan qo'shimchalar uglerod (IV) oksidi, suv bug'i va boshqalar bo'lishi mumkin. Gazlar aralashmasining umumiy bosimi ularning parsial bosimi deyiladi. Umumiy parsial bosim tashkil etuvchilarning parsial bosimlari yig'indisiga teng bo'ladi.

Harorat ko'tarilshi bilan gazlarning eruvchanligi kamayadi, chunki gazlarning erish jarayoni ekzotermik jarayondir. Gazlar eruvchanligining bosimga bog'liqligi **Genri qonuni** bilan ifodalanadi:

O'zgarmas haroratda gazlarning eruvchanligi uning bosimiga to'g'ri proporsional.

$$C = k \cdot P$$

C – gazning eruvchanligi; k – Genri doimiysi; P – gazning bosimi.

Genri-Dalton qonuni. Agar biror suyuqlikda gazlarning aralashmasi erisa, har bir alohida gazning eruvchanligi shu gazning parsial bosimiga to'g'ri proporsional.

Genri qonuni uncha yuqori bo'lmagan bosimda va konsentratsiyada o'rinli bo'lib, erituvchi va erigan moddaning orasida o'zaro ta'sir ro'y bermaydi deb hisoblanadi.

Sechenov qonuni. Eritmada elektrolitning konsentratsiyasi ortishi bilan gazning unda eruvchanligi kamayadi.

$$N = N_o \cdot e^{-kC}$$

N_o – gazning toza erituvchidagi eruvchanligi; **k**– Sechenev konstantasi, gaz va elektrolitning tabiatiga va haroratga bog'liq bo'lgan kattalik; **C**– elektrolit konsentratsiyasi, **N** –gazning elektrolit eritmasidagi eruvchanligi.

Elektrolit eritmalarida gazlarning eruvchanligini kamayishi gidratatsiyaga bog'liqdir. Gidratatsiya tufayli suv molekulalari ionlar atrofida bog'lanib qoladi va shu tufayli gazlarning eruvchanligi kamayadi.

Suyuq eritmalar. Suyuq eritmalar odatdagi suyuqliklarga o'xshash o'ziga xos strukturaga ega. Suyultirilgan eritmalarning xossalari erituvchinikiga o'xshab ketsa, konsentrlangan eritmalarning xossalari erigan moddaga o'xshab ketishi aniqlangan.

Suyuq moddalarning suvda eruvchanligi turlicha. Ba'zi suyuqliklar masalan: spirt, glitsirin suvda cheksiz eriydi. Ba'zilari esa ma'lum miqdorda eriydi. Masalan, fenol sovuq suvda oz eriydi. Harorat ko'tarilganda uning eruvchanligi ortadi. 66,45° C dan yuqori haroratda esa uning eruvchanligi cheksiz bo'ladi. Bu haroratni kritik erish harorati deyiladi.

Qattiq va suyuq moddalarning eruvchanligiga bosim ta'sir etmaydi, chunki ularning hajmi bosim ta'sirida deyarli o'zgarmaydi.

Genri-Dalton va Sechenev qonunlarining tibbiyotdagi ahamiyati. Inson organizmida gazlarning qonda erishi, qondan turli organlarga borishi sodir bo'ladi. Agar organizmda qon bosimi o'zgarishi bilan qondagi gazlarning eruvchanligi o'zgarsa, bu og'ir asoratlarga olib keladi.

Suv ostida ishlaydigan g'ovvoslarda kechadigan kesson kasalligi ana shu Genri qonuniga amal qiladi. Dengiz sathidan 40 m pastda umumiy bosim odatdagidan 4 marta ortib, qondagi bosim ham shuncha marta ko'payadi. Agar g'ovvos tepaga tez ko'tarilsa, uning bosimi juda tez pastga tushadi. Gazlarning eruvchanligi bu holatda keskin kamayib qonda gazlarning pufakchalari paydo bo'ladi. Bu pufakchalar tomirlarning tiqilishi va to'qimalarning zararlanishiga va hatto o'limga olib kelishi mumkin.

Bu qonun asosida qorason (gangrena) kasalligida o'lgan to'qimalardagi mikroblarni bosim ostida chiqarib yuborish usuli ishlab chiqilgan. Buning uchun bemor yuqori bosimli barokameralarga joylashtirilib unga kislorod bilan boyitilgan havo qo'shiladi. Davolash paytida to'qimalarning kislorod bilan ta'minlanishi yaxshilanib kutilgan natijaga olib keladi.

Sechenev qonuniga ko'ra qonda kislorod va uglerod (IV) oksidning erishiga nafaqat elektrolitlar, balki oqsillar, lipidlar va boshqa moddalar ham kuchli ta'sir etishi mumkin. Shuning uchun ham qondagi o'zgarishlar shifokorlarning doimiy nazoratida bo'lishi tabiiy.

10.1. Eritmalar konsentratsiyasi

Eritmaning yoki erituvchining hajm yoki massa birligida erigan modda miqdoriga konsentratsiya deb ataladi.

Eritmada erigan modda miqdori ko'p bo'lsa, bunday eritma konsentrlangan, oz bo'lsa, suyultirilgan eritma hisoblanadi. Konsentratsiyani ifodalashning bir necha usullari mavjud.

1. Erigan modda massasining eritmaning umumiy massasiga nisbati erigan moddaning massa ulushini ko'rsatadi.

$$W=\frac{m_1}{m_2}; \quad C=\frac{m_1}{m_2}\cdot 100.$$

W – erigan moddaning massa ulushi; **C,%** erigan moddaning % lardagi massa ulushi;

m_1 – erigan modda massasi, g; m_2 – eritmaning massasi, g;

m_0 – erituvchining massasi, g.

2. Bir litr eritmada erigan modda miqdoriga molyar konsentratsiya deyiladi.

$$C_m=\frac{n}{V}; \quad C_m=\frac{m}{M\cdot V}.$$

C_m – molyar konsentratsiya; **m** – erigan modda massasi, g; **M** – erigan modda molyar massasi, g/mol; **n** – erigan modda miqdori, mol.

0,5 M NaOH – bu ifoda molyar konsentratsiyasi 0,5 mol/l bo'lgan natriy gidroksid eritmasi ekanligini bildiradi.

3. Bir kilogramm erituvchida erigan modda miqdoriga molyal konsentratsiyani ifodalaydi:

$$C=\frac{m\cdot 1000}{M\cdot g}.$$

C – molyal konsentratsiya, mol/kg; **m** – erigan modda massasi, g; **M** – erigan modda molyar massasi, g/mol; **g** – erituvchi massasi, g.

4. Bir litr eritmada erigan modda ekvivalent miqdoriga normal (ekvivalentning molyar) konsentratsiya deyiladi:

$$C_n = \frac{m}{E \cdot V}.$$

C_n – erigan moddaning normal konsentratsiyasi yoki ekvivalentning molyar konsentratsiyasi; **E** – erigan moddaning ekvivalent massasi, g/mol.

0,5 n H_2SO_4 – bu ibora bir litrda 0,5 ekvivalent miqdor (24,5g) H_2SO_4 bo'lgan eritmani ifodalaydi.

5. Erigan moddaning molyar ulushi deb, erigan modda miqdorining eritmadagi barcha moddalar miqdorlari yig'indisi nisbatiga aytiladi. Molyar ulush quyidagicha aniqlanadi:

$$N = \frac{n}{n+n_o}; \quad N_o = \frac{n_o}{n+n_o}.$$

N – erigan modda molyar ulushi; N_0 – erituvchining molyar ulushi; **n** – erigan modda miqdori, mol; n_o – erituvchi miqdori, mol.

6. Bir millilitr eritmada erigan modda milligrammlar soniga titr deyiladi:

$$T = \frac{C_m \cdot M}{1000}; \quad T = \frac{C_n \cdot M}{1000}.$$

Eritmaning hajmi, zichligi va massasi quyidagicha o'zaro bog'liq:

$$m = \rho \cdot V;$$

m – eritma massasi, g; **V** – eritma hajmi, ml; **ρ** – eritma zichligi, g/ml.

Agar eritmaning zichligi, massa ulushi ma'lum bo'lsa, uning konsentratsiyalarini quyidagi formulalar yordamida aniqlash mumkin.

$$C_m = \frac{W\% \cdot \rho \cdot 10}{M}; \quad C_n = \frac{W\% \cdot \rho \cdot 10}{E}; \quad C = \frac{W\% \cdot 1000}{M \cdot (100 - W\%)}.$$

Dorixonalarda massa ulushlari ma'lum bo'lgan ikkita eritmadan ko'zlangan miqdorda uchinchi massa ulushli eritmani tayyorlash uchun aralashtirish qoidasi ishlatiladi.

10.2. Eruvchanlik. Erish mexanizmi

Ayni haroratda ma'lum erituvchida erishi mumkin bo'lgan modda miqdori eruvchanlik deyiladi. Biror bir erituvchida moddaning erishi o'z-o'zicha borib, bunda $\Delta G < O$, shuning uchun jarayon o'z-o'zicha boradi.

20 °C da 100 g erituvchida 10 g ortiq modda erisa, bu modda yaxshi eriydigan hisoblanadi. Xuddi shu sharoitda 0,01 – 1,0 g atrofida erisa qiyin eriydigan deyish mumkin.

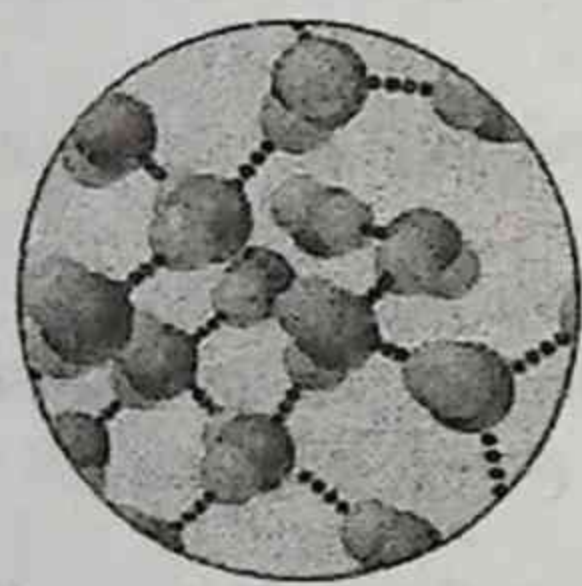
Agar shu sharoitda 0,01 g dan kam erisa, amaliy jihatdan erimaydigan hisoblanadi. Umuman erimaydigan modda bo'lmaydi.

Ko'p qattiq moddalarning eruvchanligi harorat ortishi bilan ortadi.

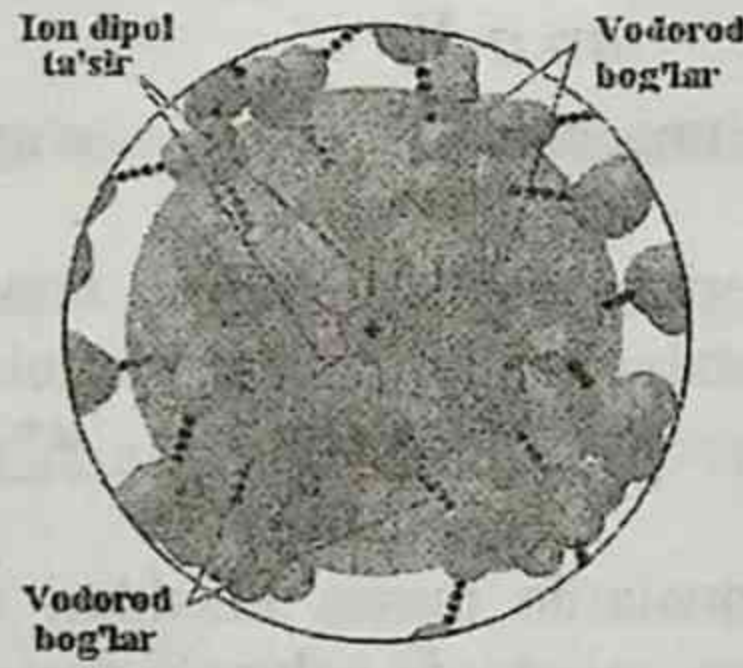
Shuning uchun haroratning pasayishi eruvchanlikni kamayishiga va harorat kamaygan sari kristallanishga olib keladi. Glauber tuzining eruvchanligi harorat ortishi bilan avval ortib, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ hosil bo'lishi hisobiga keyin bo'lsa kamayadi.

Erish jarayoni murakkab fizik-kimyoviy jarayondir. Erigan modda molekulalari bilan erituvchi molekulalarining o'zaro ta'sirini solvatlanish deyiladi. Bu ta'sirlanish mahsulotlari esa solvatlar deyiladi. Agar erituvchi suv bo'lsa, bu jarayon gidratlanish, mahsulot esa gidratlar deyiladi.

Erituvchi va erigan modda tabiatiga bog'liq holda solvatlarning hosil bo'lishi turlicha bo'lishi mumkin. Masalan: eriydigan modda ion tuzilishli (NaCl), erituvchi esa qutbli tuzilishli (H_2O) bo'lsa, erish jarayonini quyidagicha tasvirlash mumkin (10.1-10.2-rasmlar):



Suv



10.1-rasm[14]. Suv molekulalari odatdagi holatda bir-biriga vodorod bog'lari bilan bog'langan.

10.2-rasm. Na+ ionining suv molekulalari ta'sirida gidratlanish sxemasi.

Erituvchi molekulalari bilan ionlar o'rtasida donor-akseptor ta'sirlashuv bo'lishi mumkin. Masalan:

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH.$$

[14]Silberberg Martin S., Prinsciples of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed.Piblished McGraw Hill, New York, 2013. P.394.

Spirtning suvda erishida esa dipol-dipol ta'sirlashuv kuzatiladi.

Qattiq moddaning erish jarayonini ikkita jarayonlarning yig'indisi deb qarash kerak. Birinchisi qattiq moddaning molekulalarga yoki ionlarga parchalanishidir. Bu jarayon endotermik bo'lib, issiqlik yutilishi bilan boradi.

Ikkinchisi, molekula yoki ionlarning suv bilan ta'sirlashib gidratlar hosil qilishidir. Bu jarayon ekzotermik bo'lib, issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi. Qaysi jarayonning ulushi kattaligiga qarab, qattiq modda eriganda issiqlik yutilishi yoki chiqishi mumkin. Ba'zi qattiq moddalar (KOH, NaOH) eriganda issiqlik chiqadi. Ba'zilari (NH_4NO_3, NH_4Cl) eriganda esa issiqlik yutiladi.

Gidratlar beqaror moddalar bo'lib, oson parchalanadi. Eritmalar bug'latilganda, ular parchalanib, erigan modda ajralib chiqadi. Ba'zan gidratlar birmuncha barqaror bo'lib, suv qattiq modda tarkibiga kiradi. Bunday moddalarni kristallogidratlar deb, kristallogidrat tarkibidagi suvni esa kristallizatsiya suvi deb ataladi.

Masalan: **$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – mis kuporosi;**

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – kristall soda

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – taxir tuz

Moddalarning u yoki bu erituvchida erish xossasiga eruvchanlik deyiladi. Eruvchanlik avvalambor erituvchi va eriydigan moddalar tabiatiga bog'liq. Masalan, natriy xlorid suvda yaxshi eriydi, lekin benzolda erimaydi. Yog' esa suvda erimaydi, lekin benzolda yaxshi eriydi. Eruvchanlik haroratga va bosimga bog'liq.

Agar modda shu eritmada ortiqcha erimasa, bunday eritma to'yingan eritma deyiladi. Agar modda eritmada yana erisa, bu eritma to'yinmagan eritma deyiladi. To'yingan eritmada cho'kma bilan eritma o'rtasida muvozanat qaror topadi. To'yingan eritmani cho'kmasidan ajratib olib, ozgina bug'latib yoki biroz sovutib o'ta to'yingan eritma olish mumkin. O'ta to'yingan eritmada erigan modda miqdori to'yingan eritmadagidan ko'proq bo'ladi. O'ta to'yingan eritma beqaror bo'lib, chayqatilganda ortiqcha erigan modda darrov cho'kmaga tushadi.

Eruvchanlik 100 g erituvchida erib, to'yingan eritma hosil qiladigan moddaning grammlar soni bilan o'lchanadi.

10.3. Eritmalarning fizik-kimyoviy xossalari

Ideal eritmalar. Ideal eritmalar deb, komponentlari qo'shilganda bir xil va turli molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari teng bo'lgan

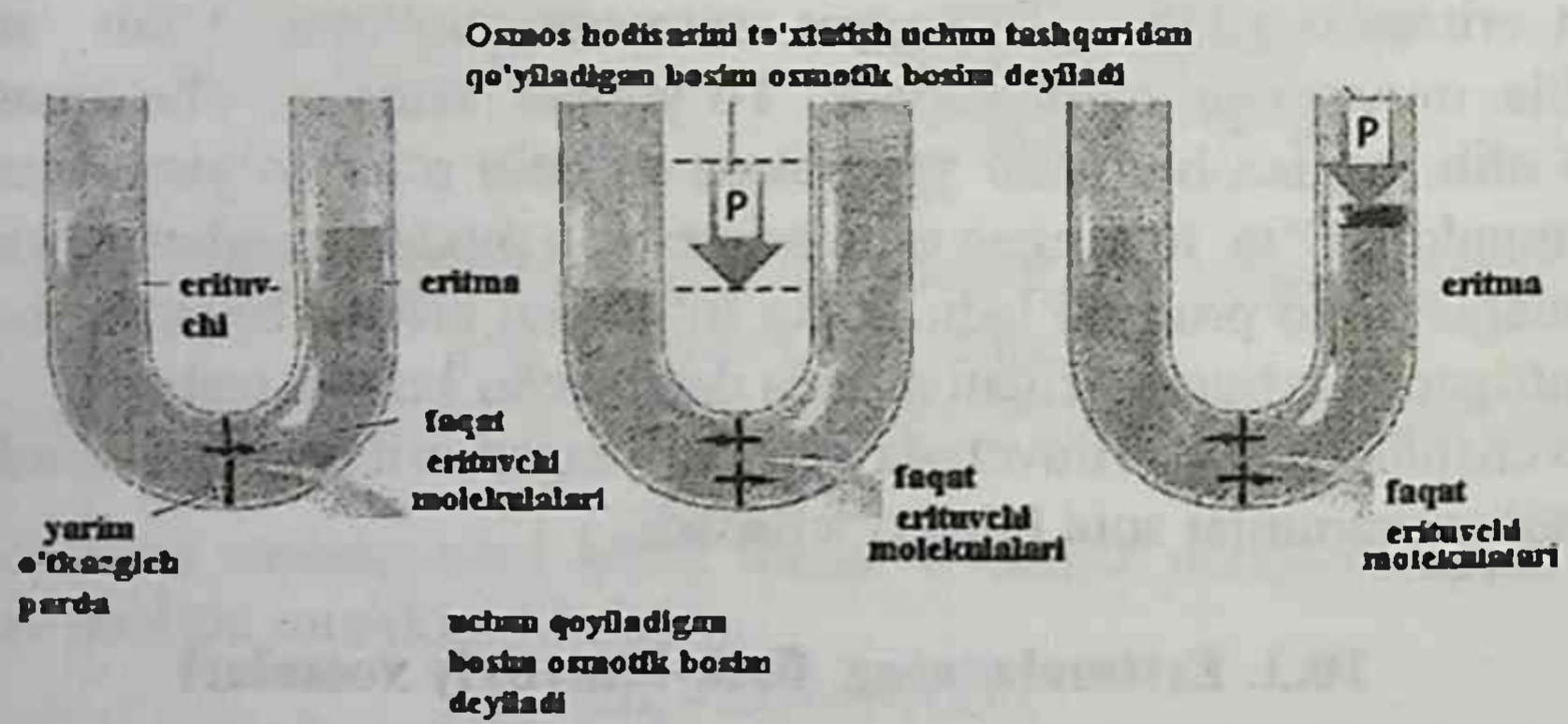
eritmalarga aytiladi. Ideal eritmalar hosil bo'lishida issiqlik ajralib chiqishi yoki yutilishi, shuningdek hajm o'zgarishi kuzatilmaydi. Agar eritma A va B komponentlardan tashkil topgan bo'lsa, A-A, B-B va A-B molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir teng kuchlidir. Ideal eritmalarning xossalari alohida komponentlar xossalaridan farq qilmaydi. Bu eritmalar Vant-Goff va Raul qonunlariga bo'ysunadi.

Osmos va osmotok bosim. Turli konsentratsiyali ikki eritmani o'zaro aralashtirilsa, diffuziya jarayoni oqibatida ma'lum vaqtdan so'ng ularning konsentratsiyasi tenglashadi. Agar turli konsentratsiyali ikki eritma o'rtasiga yarim o'tkazgich parda qo'yilsa, diffuziya asosan bir yo'nalishda ro'y beradi. Yarim o'tkazgich parda tirqishlari nihoyatda kichik bo'lib undan faqat erituvchi molekulalarigina o'ta oladi, erigan modda molekulalari esa o'tmaydi. Erituvchi molekulalari asosan konsentratsiyasi kam eritmadan konsentratsiyasi ko'p eritmaga o'tadi. Natijada konsentratsiyasi yuqori eritmaning sathi balandlashib, konsentratsiyasi oz eritmaning sathi pasayadi.

Erituvchi molekulalarining yarim o'tkazgich parda orqali bir tomonlama diffuziyasiga osmos deyiladi.

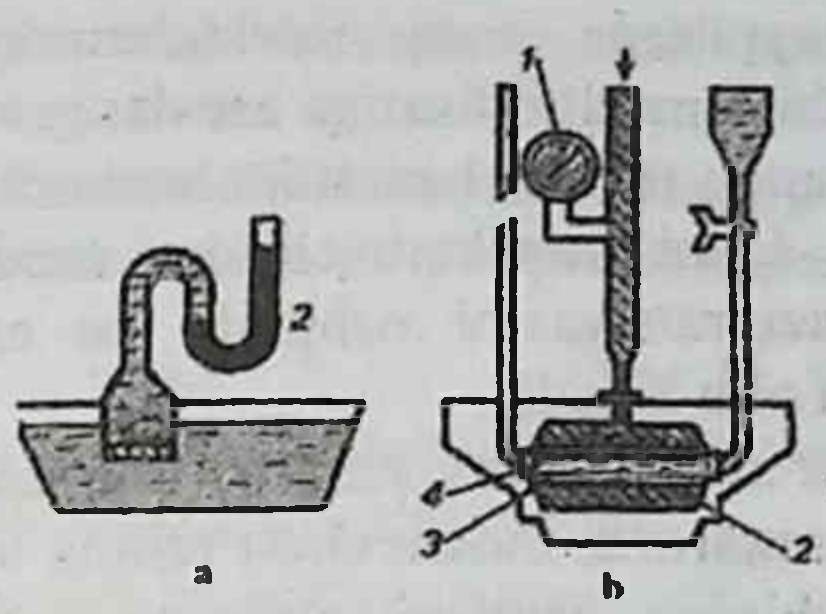
Osmos hodisasini to'xtatish uchun yuqori konsentratsiyali eritmaga berilishi zarur bo'lgan bosim osmotik bosim deyiladi (10.3-rasm).

10.4-rasmda osmosni to'g'ridan-to'g'ri o'lchash uchun mo'ljallangan uskuna berilgan(a). Monometr osmotik bosim o'zgarishini ko'rsatadi. Berkeli va Xartli tomonidan taklif etilgan osmotik bosimni o'lchaydigan qurilma esa osmotik bosim o'zgarishini monometr ko'rsatkichida aks ettiradi (b).



10.3-rasm[15]. Omos hodisasini mohiyatini tushuntiruvchi tajribalar.

[15] Silberberg Martin S., Prinsciples of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed.Piblished McGraw Hill, New York, 2013. P.413.



10.4-rasm. Osmotik bosimni o'lchashga imkon beruvchi uskuna.

a-osmotik bosimni to'g'ridan-to'g'ri o'lchashga mo'ljallangan osmometr: 1-sopol idish va 2-monometr.

b-Berkeli va Xartli tomonidan taklif etilgan osmotik bosimni o'lchaydigan qurilma: 1-monometr; 2-eritma solinadigan idish; 3-yarim o'tkazgich parda; 4-erituvchi saqlanadigan silindr.

Vant-Goff qonunni. Osmos hodisasini o'rganib, Vant-Goff quyidagi qonunni kashf etdi: **Erigan modda gaz holatida bo'lib, eritma hajmiga teng hajmni egallaganda hosil qiladigan bosimi shu eritmaning osmotik bosimiga teng bo'ladi:**

$$P = C_m \cdot R \cdot T.$$

P – osmotik bosim, kPa; C_m – molyar konsentratsiya, mol/l;

R – gaz doimiysi 8,31; **T** – mutlaq harorat, K.

Osmotik bosim erigan modda molyar konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional.

Noelektrolit moddalarda bunday bog'lanish $1 \cdot 10^{-2}$mol/l konsentratsiyagacha kuzatiladi. Noma'lum modda eritmasining osmotik bosimini o'lchab, uning molyar massasini aniqlash mumkin:

$$C_m = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \quad bo'lgani\ uchun, \quad P = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V}; \qquad M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V}.$$

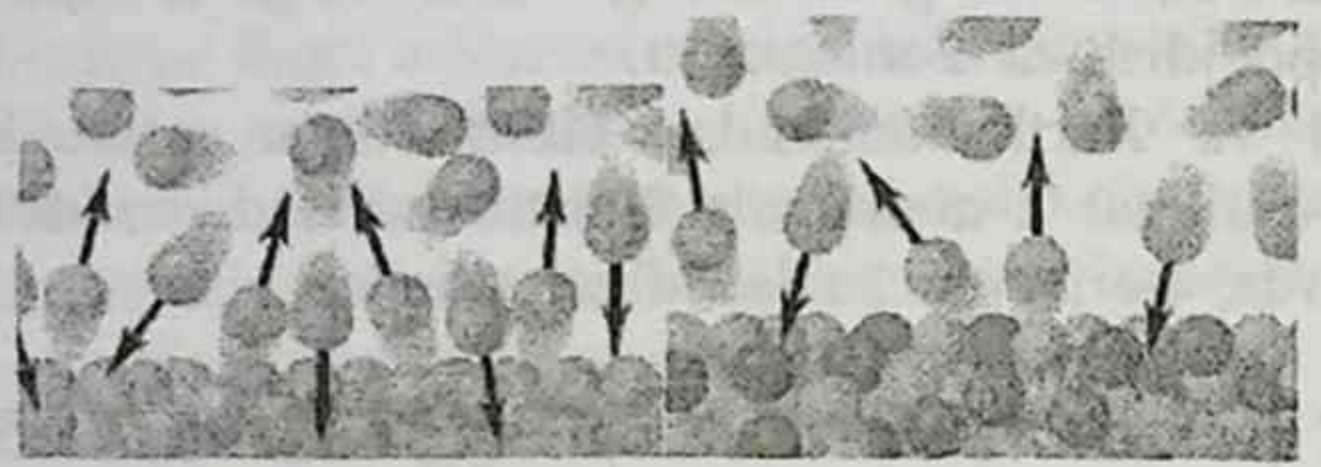
n–erigan moddaning mollar soni; **m**–erigan moddaning massasi, g; **R**–universal gaz doimiysi; **V**–eritmaning litr soni; **P**–eritmaning osmotik bosimi, kPa; **T**– eritmaning harorati,K.

Osmos hodisasi o'simlik va tirik organizmlar hayotida muhim rol o'ynaydi. Osmotik bosimlari teng bo'lgan eritmalarni izotonik eritmalar deb, osmotik bosimi yuqori eritmalarni gipertonik, past bo'lgan eritmalarni esa gipotonik eritma deb ataladi. Dengiz suvi osmotik bosimi $2{,}83 \cdot 10^6$ Pa ga teng. Hayvonlar hujayralaridagi osmotik bosim 300 kPa

ni tashkil etadi. Hujayralarga oziq moddalarning kirib borishi, shuningdek chiqib ketishi osmos hodisasiga asoslangan.

Ko'p dori moddalarning ta'siri osmotik bosimning ortishi yoki kamayishiga asoslangan. Ichni yumshatuvchi dori moddalarining ta'siri oshqozonda tuzlar konsentratsiyasini oshiradi, bu esa oshqozondagi moddalaning suyulishiga olib keladi.

Raul qonunlari. Agar suvda uchuvchan bo'lmagan, qattiq moddalarni eritilsa, (glukoza, saxaroza, mochevina) eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi toza erituvchining ustidagi to'yingan bug' bosimidan har doim kichik bo'ladi.



10.5-rasm[16]. Erituvchi molekulalarning bug'lanishi.

10.6-rasm. Erigan modda molekulalari erituvchi molekulalari bilan ta'sirlashuvi tufayli erituvchi molekulalarining bug'lanishini kamayishi.

Erituvchi va erigan modda bug' bosimlari farqi 10.5 va 10.6-rasmda ko'rinib turibdi. Erituvchining bug'lanishi oson, erigan modda molekulalari erituvchini ushlab qoladi va bug'lanish qiyinlashadi.

1887-yilda fransuz olimi Raul quyidagi qonunlarni kashf etdi.

I - qonun: Suyultirilgan eritmalarda eritma ustidagi erituvchi to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan modda molyar ulushiga teng.

$$\frac{P_0-P}{P_0}=N; \qquad \frac{P_0-P}{P_0}=\frac{n}{n+n_0}; \qquad N=\frac{n}{n+n_0}.$$

$$P_0 > P \qquad \Delta P = P_0 - P$$

P_0 – toza erituvchining to'yingan bug' bosimi; **P**– eritmadagi erituvchining to'yingan bug' bosimi; **N** – erigan moddaning molyar ulushi; n_0 va **n** – erituvchi va erigan moddaning mollar soni.

[16] Silberberg Martin S., Prinsciples of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed.Piblished McGraw Hill, New York, 2013. P.409.

Ma'lumki eritmaning muzlash harorati toza erituvchinikidan yuqori bo'ladi.

II - qonun: Eritma muzlash haroratining pasayishi erigan modda molyal konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional.

$$\Delta t_{muz} = k \cdot C; \qquad \Delta t_{muz} = t^{o}_{muz} - t_{muz}$$

t^{o}_{muz} – toza erituvchining muzlash harorati;

t_{muz} – eritmaning muzlash harorati;

Δt_{muz} – muzlash haroratining pasayishi;

C – molyal konsentratsiya, mol/kg; k – krioskopik doimiylik, grad.kg/mol.

Krioskopik doimiylikning fizik ma'nosi shundaki, u konsentratsiyasi 1 mol/kg bo'lgan noelektrolit modda eritmasining muzlash haroratini toza erituvchiga nisbatan necha gradusga pasayishini ko'rsatadi.

Har qanday suyuqlik uning to'yingan bug' bosimi tashqi atmosfera bosimga teng bo'lganida qaynaydi.

Eritma qaynash haroratining ortishi erigan modda molyal konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionaldir.

$$\Delta t_{qay} = E \cdot C; \qquad \Delta t_{qay} = t_{qay} - t^{o}_{qay}$$

t_{qay} – eritmaning qaynash harorati;

t^{o}_{qay} – toza erituvchining qaynash harorati;

Δt_{qay} – qaynash haroratining ortishi;

E – ebulioskopik doimiylik, grad.kg/mol.

Ebulioskopik doimiylik 1 kg erituvchida 1 mol noelektrolit modda eriganda eritmaning qaynash harorati toza erituvchinikidan necha gradusga farq qilishini ko'rsatadi.

Krioskopik va ebulioskopik doimiyliklar faqat erituvchi tabiatigagina bog'liq kattaliklardir. Suv uchun K = 1,86; E = 0,52. benzol uchun K = 5,12 ; E = 2,57.

Eritma muzlash haroratining pasayishini yoki qaynash haroratining ortishini o'lchab, noma'lum erigan moddaning molekular massasini aniqlash mumkin.

$$\Delta t_{muz} = k \cdot C; \quad bu \quad yerda \quad C = \frac{m}{M \cdot g}; \quad \Delta t_{muz} = \frac{k \cdot m \cdot 1000}{M \cdot g}, M = \frac{k \cdot m \cdot 1000}{\Delta t \cdot g};$$

$$M = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{\Delta t_{muz} \cdot g}.$$

C–, erigan moddaning molyal konsentratsiyasi; m–erigan modda massasi, g; q– erituvchining massasi, g; M–erigan moddaning molyar massasi.

Eritmaning zarrachalar soniga bog'liq xossalari, ya'ni osmotik bosimi, muzlash va qaynash haroratlarining va to'yingan bug' bosimining o'zgarishi ularning kolligativ xossalari deyiladi.

Vant-Goff va Raul qonunlari faqat noelektrolit moddalarning eritmalarigagina qo'llaniladi. Agar eritmada elektrolit modda bo'lsa, elektrolitning dissotsilanishi natijasida zarrachalarning soni ortadi. Shu sababli elektrolit eritmasining osmotik bosimi, muzlash va qaynash haroratlarining o'zgarishi shunday konsentratsiyali noelektrolit modda eritmasinikidan yuqori bo'ladi. Yuqoridagi formulalarni elektrolitlar eritmasiga qo'llash uchun **Jakob vant-Goff (1852-1911) izotonik koeffitsiyent (i)** tushunchasini kiritdi: $P = i \cdot C_m \cdot R \cdot T$; $\Delta tmuz = i \cdot k \cdot C_m$; $\Delta t = i \cdot E \cdot C_m$

Izotonik koeffitsiyent elektrolit eritmasining osmotik bosimi, muzlash va qaynash haroratlarining o'zgarishi teng konsentratsiyali noelektrolit moddanikidan necha marta katta ekanligini ko'rsatadi:

$$i = \frac{\Delta P_{taj}}{\Delta P_{naz}} = \frac{\Delta t_{muz\ taj}}{\Delta t_{muz\ naz}} = \frac{\Delta t_{qay\ taj}}{\Delta t_{qay\ naz}}; \quad i = 1 + \alpha(m-1).$$

α – dissotsilanish darajasi; m– har bir molekuladan ionlarning hosil bo'lish soni.

Osmotik bosimning tibbiyotdagi ahamiyati. Odam organizmidagi biologik suyqliklar –qon, limfa, to'qimalardagi suyuqliklar NaCl, KCl, $CaCl_2$ kabi past molekular moddalarning suvli eritmalaridir. Yuqori molekular moddalar eritmalari oqsillar, polisaxaridlar, nuklein kislotalar bo'lsa eritrotsidlar, leykotsidlar va trombotsidlarni shakllanishida ishtirok etadi.

Insonning qon bosimi 37°C da 780 kPa bosimga teng bo'lib, shunday bosim 0,9% li NaCl eritmasida yuzaga keladi (O,15 mol/l), bu eritmaning osmotik bosimi qondagi bosim bilan baravar (fiziologik eritma). Ammo qonda Na^+ va Cl^- ionlaridan tashqari boshqa ionlar, yuqori molekular birikmalar, shakllangan elementlar (eritrotsidlar, leykotsidlar, trombotsidlar) ham bor. Shuning uchun tibbiyotda qonning o'rnini bosadigan va tarkibi qon bilan bir xil bo'lgan erirmalar ishlatiladi.

Achchiq tuz ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) va glauber tuzi ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) ichni surish xossasi ham osmos hodisasiga asoslangan. Oshqozonga tushgan bu tuzlar juda yomon so'riladi. Tuzlar bosimlaridagi o'zgarishlar tufayli bu tuzlarga qarab suv harakat qiladi va surgi ta'sir yuzaga keladi.

10.4. Dissotsialanish darajasi

Ionlarga ajralgan molekulalar sonining umumiy molekulalar soniga nisbati dissotsilanish darajasi deyiladi.

$$\alpha = \frac{n}{N};$$

α– dissotsialanish darajasi; n–ionlarga ajralgan molekulalar soni; N–umumiy molekulalar soni.

Kuchli elektrolitlar eritmasida molekulalar ionlarga to'la dissotsialangan. Ularda α ning qiymati 30 % dan yuqori bo'ladi. Kuchli elektrolitlarga:

– kuchli kislotalar **HCl, HBr, HJ, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, $HMnO_4$, H_2CrO_4, $HClO_3$, $H_2Cr_2O_7$** lar kiradi;

– kuchli asoslarga **I va II guruh metallarining asoslari** olnishi mumkin (**$Be(OH)_2$** va **$Mg(OH)_2$** dan tashqari);

– barcha suvda eruvchan tuzlar ham kuchli elektrolitlarga kiradi. Ba'zi elektrolitlarning 0,1 n eritmalari uchun dissotsialanish darajasi quyidagi 10.1-jadvalda keltirilgan. Bu qiymatlarga qarab elektrolitlar kuchi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Kuchsiz elektrolitlar uchun dissotsialanish darajasi 3% dan kam qiymatga ega bo'ladi. Kuchsiz elektrolitlarga:

18°C da elektrolitlarning 0,1 n eritmalari uchun dissotsialanish darajasining qiymatlari

10.1-jadval

Elektrolit	α,%	Elektrolit	α,%
H_2S	0,07	HNO_3	92
$HgCl_2$	1,0	HI	92
NH_4OH	1,34	HCl	91
CH_3COOH	1,34	KOH	91
HF	8,5	NaOH	91
H_3PO_4	27	KCl	86
H_2S0_3	34	NaCl	86
$CuSO_4$	38	$NaNO_3$	83
$MgSO_4$	42	$Ba(OH)_2$	77
H_2SO_4	58	$CaCl_2$	75
K_2SO_4	72	$Ca(OH)_2$	75

– barcha organik kislotalar (R-COOH) va asoslar ($R\text{-}NH_2$; R_2NH; R_3N);

– kuchsiz asoslar (d– elementlar gidoksidlari va NH_4OH.

– ba'zi noorganik kislotalarni: H_2S, HNO_2, H_2SiO_3, H_2CO_3, HClO, HCN, H_2SO_3 olish mumkin.

Ba'zi organik va noorganik kislotalar esa o'rtacha kuchli elektrolitlar qatoriga kiritiladi: $H_2C_2O_4$, HCOOH, H_3PO_4.

Dissotsialanish jarayoni eritma konsentratsiyasiga, elektrolit tabiatiga va haroratga bog'liq. Harorat ortishi dissotsialanish darajasini qiymati yuqori bo'lishiga olib keladi. Kuchsiz elektrolitlar uchun dissotsialanish darajasi konsentratsiya kamaysa ortadi (10.2-jadval).

Dissotsialanish jarayonini dissotsialanish konstantasi bilan tavsiflash mumkin. Kislota va asoslarning dissotsialanish konstantalari 10.3-jadvalda keltirilgan.

K–elektrolitning dissotsialanish konstantasi; $[H^+]$ va $[NO_2^-]$ – ionlarning molyar konsentratsiyasi; $[HNO_2]$ – dissotsialanmagan ionlarning konsentratsiyasi.

25°Cda sirka kislota eritmasi uchun dissotsialanish darajasining eritma konsentratsiyasiga bo'g'liqligi

10.2-jadval

C,M	0,2	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
α,%	0,95	1,40	1,90	4,20	6,00	12,40

Ba'zi elektrolitlarning dissotsialanish konstantalari (25°C da)

10.3-jadval

Kislotalar	K	Asoslar	K
HCN	$7,2\cdot10^{-10}$	NH_4OH	$1,76\cdot10^{-5}$
HNO_2	$4\cdot10^{-4}$	$Ca(OH)_2$	$4\cdot10^{-2}$
H_2S	$k_1=1\cdot10^{-7}$	$Zn(OH)_2$	$k_1=4,4\cdot10^{-5}$
	$k_2=2,5\cdot10^{-3}$		$k_2=1,5\cdot10^{-9}$
H_2CO_3	$k_1=4,5\cdot10^{-7}$	$Pb(OH)_2$	$k_1=9,6\cdot10^{-4}$
	$k_2=4,8\cdot10^{-11}$		$k_2=3\cdot10^{-8}$
H_3PO_4	$k_1=7,1\cdot10^{-3}$	NH_2OH	$1\cdot10^{-3}$
	$k_2=6,2\cdot10^{-8}$	N_2H_4	$3\cdot10^{-6}$
	$k_3=5\cdot10^{-10}$	CH_3NH_2	$4,4\cdot10^{-4}$
HCOOH	$1,4\cdot10^{-4}$	$C_6H_5NH_2$	$3,8\cdot10^{-10}$
CH_3COOH	$1,74\cdot10^{-5}$	C_5H_5N	$1,70\cdot10^{-9}$

Dissotsialanish konstantasi o'zgarmas haroratda ionlar konsentratsiyasi ko'paytmasining muvozanatdagi ayni elektrolit konsentratsiyasiga nisbatidir.

K elektrolit tabiati va haroratga bog'liq. K qiymati qancha kichik bo'lsa elektrolit kuchsiz hisoblanadi. Ba'zi kuchsiz elektrolitlarning dissotsialanish konstantasi qiymati jadvalda keltirilgan.

Dissotsialanish darajasi bilan dissotsialanish konstantasi orasida quyidagi bog'lanish bor.

Agar $[H+]=\alpha\cdot C$; $[NO_2^-]=\alpha\cdot C$; $[HNO_2]=(1-\alpha)\cdot C$,

$$K=\frac{C\cdot\alpha\cdot C\cdot\alpha}{(1-\alpha)\cdot C}=\frac{\alpha^2\cdot C}{1-\alpha};\quad K=\frac{\alpha^2\cdot C}{1-\alpha}.$$

Bu tenglama Ostvaldning suyultirish qonunini ifodalovchi tenglama deyiladi. α qanchalik katta bo'lsa K ning qiymati ham shuncha yuqori bo'ladi. Juda kuchsiz elektrolitlar uchun **1 - α = 1** bo'lsa, **K= $\alpha^2\cdot C$** qiymatga teng bo'ladi.

$$\alpha=\sqrt{K/C}.$$

Agar konsentratsiya 100 marta kamaysa, dissotsialanish darajasi 10 marta ortadi.

10.5. Eruvchanlik ko'paytmasi

Qiyin eriydigan moddalarning ($CaSO_4$, AgCl, $BaSO_4$ va boshqalar) to'yingan eritmasida cho'kma bilan erigan modda ionlari o'rtasida muvozanat qaror topadi. Masalan, 25°C da $CaSO_4$ eritmasida:

$$CaSO_4(q)=Ca^{2+}(s)+SO_4^{2-}(s),\quad K=\frac{[Ca^{2+}]\cdot\{SO_4^{2-}]}{[CaSO_4]}$$

Kasrning maxrajidagi K• $[CaSO_4]$= K^1 o'zgarmas qiymat bo'lib uni eruvchanlik ko'paytmasi (EK) deyiladi.

Ayni haroratda qiyin eriydigan moddalarning to'yingan eritmasida ionlar konsentratsiyalari ko'paytmasi o'zgarmas son bo'lib, shu moddaning eruvchanlik ko'paytmasi deyiladi.

EK– haroratga bog'liq bo'lgan kattalik.

$$EK=[Ca^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}]=2{,}25\cdot10^{-4}.$$

Juda ko'p moddalar uchun EK qiymati berilgan (10.4-jadval) va u moddalarning eruvchanligini hisoblashlarda ishlatiladi. Quyidagi jadvalga ko'ra eng yomon eriydigan birikma HgS deyish mumkin.

Qator farmatsevtik preparatlar tahlilida cho'ktirish usuli keng qo'llaniladi, bu usul yomon eriydigan moddalarning eruvchanligiga asos-

langan. Klinik tahlilda ham peshob tarkibini aniqlashda, oshqozon shirasi tekshirilganda, qon tarkibi va sanitariya-gigiyena tekshiruvlarida cho'ktirish usuli keng ko'lamda ishlatiladi.

25°C da ba'zi qiyin eruvchan tuzlarning eruvchanlik ko'paytmasi

10.4-jadval

Birikmalar	Eruvchanlik ko'paytmasi	Birikmalar	Eruvchanlik ko'paytmasi
$CaSO_4$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$Zn(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-17}$
$CaCO_3$	$5 \cdot 10^{-9}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$Cu(OH)_2$	$2,2 \cdot 10^{-20}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$1 \cdot 10^{-23}$
MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	Cu_2S	$1 \cdot 10^{-48}$
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	HgS	$1 \cdot 10^{-52}$

Moddalarning suvdagi eruvchanligi va uning toksik ta'siri orasida bog'liqlik bor. Agar organizmga Al^{3+} kiritilsa, erimaydigan fosfatlar hosil bo'lishi hisobiga raxit paydo bo'ladi.

10.6. Ionli reaksiyalar va ionlar muvozanatining siljishi

Barcha elektrolitlar ishtirokida amalga oshadigan reaksiyalar ionlar orasida sodir bo'ladi. Bunday reaksiyalar ionli reaksiyalardir. Ion almashinish reaksiyalariga quyidagilar kiradi:

1. Neytrallanish reaksiyalari. Kislota va asoslarning o'zaro ta'siri tufayli tuz va suv hosil bo'lish reaksiyasidir:

$$2NaOH+H_2SO_4=Na_2SO_4+2H_2O$$ (reaksiyaning molekular tenglamasi)

$$2Na^++2OH^-+2H^++SO_4^{2-}=2Na^++SO_4^{2-}+2H_2O$$ (to'liq ionli tenglama)

$$OH^-+H^+=H_2O$$ (qisqartirilgan ionli tenglama)

2. Reaksiya paytida kuchsiz elektrolitlarning hosil bo'lishi ham ion almashinuv reaksiyalari tufayli sodir bo'ladi:

$$KCN+HCl=HCN+KCl \quad K^++CN^-+H^++Cl^-=HCN+K^++Cl^-$$

$$CN^-+H^+=HCN$$

3. Reaksiya davomida yomon eriydigan moddalar hosil bo'lishi yuz bersa:

$$Na_2CO_3+CaCl_2=CaCO_3\downarrow+2NaCl$$

$$2Na^++CO_3^{2-}+Ca^{2+}+2Cl^-=CaCO_3\downarrow+2Na^++2Cl^-$$

$$CO_3^{2-}+Ca^{2+}=CaCO_3\downarrow$$

4. Ba'zi reaksiyalarda reaksiya boshida olingan **cho'kma reaksiya davomida eritmaga o'tishi** mumkin. Bu paytda eruvchanlik yaxshilanadi yoki reaksiya davomida gaz modda hosil bo'lishi kuzatiladi.

$$CaCO_3\downarrow+2H^+ =Ca^{2+}+H_2O+CO_2\uparrow$$

$$AgCl\downarrow+2NH_4OH=[Ag(NH_3)_2]^++Cl^-+2H_2O$$

$$FeS\downarrow+2H^+=Fe^{2+}+H_2S\uparrow$$

5. **Reaksiya paytida gaz moddalarning hosil bo'lishi** orqali ham ion almashinish reaksiyalari yuzaga keladi:

$$Na_2SO_3+2HCl=2NaCl+H_2O+SO_2\uparrow$$

$$SO_3^{2-}+2H^+ =H_2O+SO_2\uparrow$$

6. **Reaksiya davomida kompleks birikmalar hosil bo'lsa:**

$$CuCl_2 +4 NH_4OH=[Cu(NH_3)_4]Cl_2+4H_2O$$

$$2Al+6NaOH+6H_2O=2Na_3[Al(OH)_6]+3H_2\uparrow$$

$$2Al+6Na^++6OH^-+6H_2O=6Na^++[Al(OH)_6]^{3-}+3H_2\uparrow$$

$$2Al++6OH^-+6H_2O=[Al(OH)_6]^{3-}+3H_2\uparrow$$

$$BiI_3\downarrow +KI=K[BiI_4]$$

$$BiI_3\downarrow +K^++I^- =K^++[BiI_4]^-$$

$$BiI_3\downarrow + +I^- =[BiI_4]^-$$

Ionlar orasidagi reaksiyalar doimo muvozanatda bo'ladi. Agar sirka kislota eritmasiga natriy asetat qo'shilsa muvozanat chapga, ya'ni molekulalar hosil bo'lishi tarafiga qarab siljiydi:

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^-+H^+$$

Eritmaga kuchsiz elektroliti bilan bir xil ionga ega bo'lgan elektrolit qo'shilsa muvozanat kuchsiz elektrolitning dissotsialanish darajasi kamayish tarafiga qarab suriladi. Agar sirka kislota eritmasiga biror kuchli kislota, masalan, HCl qo'shilsa muvozanat ionlar konsentratsiyasini kamayishi (chapga) tarafiga qarab siljiydi.

Ionlar konsentratsiyasi ortishi uchun bu eritmaga ishqor qo'shish kerak bo'ladi.

Kam eriydigan tuz MnS(q) xlorid kislotada eritilsa, erish jarayoni oson sodir bo'ladi: $MnS(q) + 2 HCl = MnCl_2 + H_2S$

$$MnS(q) + 2H^+ = Mn^{2+} + H_2S$$

Eruvchanlik ko'paytmasiga ko'ra $EK_{MnS} =2,5\cdot10^{-10}$ ga teng. $K_{H_2S}=6\cdot10^{-22}$. Shuning uchun muvozanat o'ngga surilgan.

Shunday muvozanat mis sulfidi va xlorid kislota eritmasi orasida sodir bo'lishi kuzatilsa:

$$CuS(q) + 2HCl = CuCl_2 + H_2S$$

EK $_{CuS}$= $6 \cdot 10^{-36}$; bu qiymat H_2S ning dissotsialanish konstantasidan ancha kichik shuning uchun muvozanat bu jarayonda chapga siljigan. Mis sulfidi xlorid kislotasida erimaydi.

Ba'zan gidroliz reaksiyalaridagi muvozanatni siljishiga ham ionlarning qo'shilishi ta'sir etadi:

$$FeCl_3+H_2O \leftrightarrow FeOHCl_2+HCl$$

$$Fe^{3+}+3Cl^-+2H_2O \leftrightarrow FeOH^{2+}+2Cl^-+H^+_3O+Cl^-$$

$$Fe^{3+}+2H_2O \leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+_3O$$

Muvozanatni o'ngga siljitish uchun suyultirish yoki H^+ ionlarini bog'lash, ya'ni ishqor qo'shish kerak. Muvozanatni chapga surilishi uchun esa eritmadagi H_3^+O ionlarini ko'paytirish talab etiladi.

Neytrallanish reaksiyalari laboratoriyalarda oshqozon shirasi kislotaligini aniqlashda, xlorid, sulfat, borat kislota kabi noorganik kislotalarni, sirka, benzoy, limon, salitsilga o'xshash organik kislotalarining miqdoriy aniqlash uchun ishlatiladi.

10.7. Suvning ion ko'paytmasi

Suv ham kuchsiz elektrolitlarga kiradi. Suv molekulasi oz bo'lsada, ionlarga dissotsialanadi:

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

Suv uchun dissotsiyalanish konstantasining qiymati yozilsa:

$$K_D = \frac{[H_3O+]\cdot[OH-]}{[H_2O]^2} =$$

Agar shu qiymat asosida $[H_3O^+]\cdot[OH^-]$ ko'paytma topilsa, u suvning ion ko'paytmasi deyiladi.

$$K_w = [H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_D\{H_2O]^2 = 1\cdot 10^{-14}(25^\circ S).$$

K_w – suvning ion ko'paytmasi; K_d= $1{,}8 \cdot 10^{-16}$

Agar eritmada vodorod va gidroksil ionlari konsentratsiyasi teng $[H_3O^+]=[OH^-]$ bo'lsa, muhit neytral hisoblanadi. Bunda $[H_3O^+]=[OH^-]$ = 10^{-7} mol/l ga teng bo'ladi.

Agar muhit kislotali bo'lsa, vodorod ionlari konsentratsiyasi gidroksil ionlari konsentratsiyasidan katta bo'lib $[H_3O^+] > 10^{-7}$ bo'ladi.

Agar muhit ishqoriy bo'lsa, vodorod ionlari konsentratsiyasi gidroksil ionlari konsentratsiyasidan kichik bo'lib, $[H_3O^+] < 10^{-7}$ bo'ladi.

Lekin vodorod ionlari konsentratsiyasi orqali hisoblashlarda juda kichik sonlar ishlatilgani uchun bunday hisoblar anchagina qiyinchiliklar yuzaga keltiradi. Hisoblashlarni osonlashtirish uchun vodorod ko'rsatkich yoki pH qabul qilingan.

Vodorod ko'rsatkich yoki **pH** deb, vodorod ionlari konsentratsiyasining teskari ishora bilan olingan o'nli logarifmi tushuniladi:

$pH = -\lg[H_3O^+]$, Shunga o'xshash $pOH = -\lg[OH^-]$.

Toza suvning **pH** qiymati **pH**= - lg[10^{-7}]= -(-7) lg 10= 7 ga teng. Hisoblashlarga ko'ra kislotali muhit uchun **pH** qiymati 0 dan 7 gacha o'zgaradi.

Ishqoriy muhitda esa **pH** qiymati 7 dan 14 gacha bo'lgan sonlarni qabul qiladi.

$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$ qiymat logarifmlansa, unda **pH + pOH = 14** ga teng.

Oxirgi tenglama **pH** ma'lum bo'lsa **pOH** ni yoki teskarisini topishga imkon beradi.

10.8. Indikatorlar haqida tushuncha

Eritmadagi vodorod ionlari konsentratsiyasiga qarab o'z rangini o'zgartiradigan moddalar indikator deyiladi. Indikatorlar bir rangli yoki ikki rangli indikatorlarga bo'linadi. Masalan, lakmus ikki rangli indikatorga kiradi, chunki u o'z rangini kislotali muhitda ham va ishqoriy muhitda ham o'zgartiradi.

Fenolftalein indikatori bir rangli indikatordir. Bu indikator o'z rangini faqat ishqoriy muhitda o'zgartiradi.

Universal indikator bir necha indikatorlar to'plamidan iborat bo'lib uni rangi anchagina keng chegarada o'zgaradi. Rangli jadval bilan solishtirish orqali bu indikator **pH** ni 0 dan 14 gacha ±1 aniqlikda topishga imkon beradi.

Hozirgi paytda elektrometrik va kolorimetrik usulda pH ni aniqlash usullari ancha aniq usullardan hisoblanadi.

pH ning tibbiyotdagi ahamiyati. Biologik suyuqliklar, to'qimalar pH qiymati o'zgarmas qiymatga ega bo'ladi. Quyidagi jadvalda ba'zi biologik suyuqliklarning **pH** qiymati keltirilgan. Bu jadvalga ko'ra odam organizmidagi turli suyuqliklarning **pH** qiymati anchagina keng chegarada o'zgaradi. Oshqozon shirasining **pH** qiymati 1 ga yaqin bo'lgan holda qon zardobining **pH** qiymati 7,4 ekanligi ma'lum.

Qondagi, umurtqa pog'onasi-, miya suyuqligining **pH** qiymati, ko'z yoshlari, oshqozon shirasi doimiy **pH** qiymatiga ega. Biologik suyuqliklarda **pH** ning doimiyligi bufer tizimlar tufayli ushlab turiladi.

Ba'zan to'qimalarda ketayotgan reaksiyalardagi fermentlarning biologik faolligi suyuqliklarning **pH** (10.5-jadval) qiymatiga bog'liq.

Oshqozon shirasi fermenti pepsinning faolligi **pH=1** eng faol hisoblanadi. Oqsillar va peptidlar gidrolizini kuchaytiradigan oshqozon osti bezlari – tripsin va ximiotripsinning faolligi kuchsiz ishqoriy muhitda yuqoridir.

Qondagi **pH** ning odatdagi holatdan (**pH=7,4**) kislotali muhitga qarab o'zgarishi asidoz deyiladi. Agar o'zgarish ishqoriy muhitga qarab borsa alkaloz deb ataladi.

Oshqozon shirasining muhitini aniqlash klinik tekshiruvlarda katta ahamiyatga ega hisoblanadi.

Ba'zi biologik suyuqliklarning pH qiymati

10.5-jadval

Biosuyuqliklar	Normdagi pH	Biosuyuqliklar	Normadagi pH
Teri (hujayralar ichi),	6,2-7,5	Ingichka ichak	7,0-8,0
har xil qatlamlar	4,8-7,5	O't pufagi	6,6-6,9
Siydik	6,35-6,85	Umurtqa-miya suyuqligi	7,40+0,05
Tufuk	0,9-1,1	Ko'z yoshlari	7,40+0,1
Oshqozon shirasi		Sut	6,6-6,9
Oshqozon osti bezi shirasi	7,5-8,0	Qon zardobi	7,4+0,05

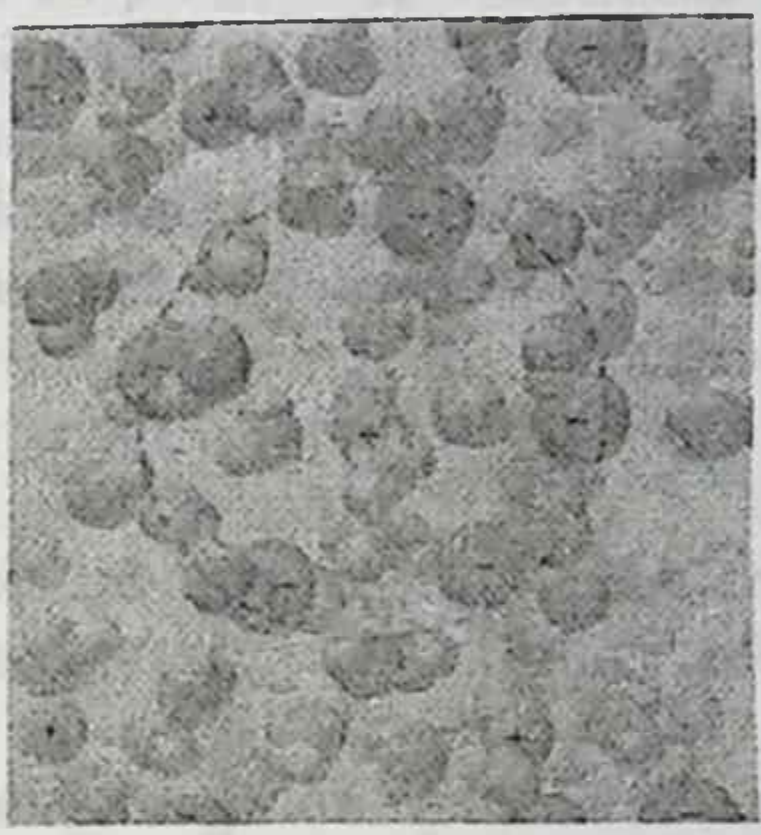
10.9. Aktivlik, aktivlik koeffitsiyenti. Eritmaning ion kuchi

Kuchli elektrolitlar. Kuchli elektrolitlar eritmalarida ionlar konsentratsiyasi yuqoriligi sabali eritmadagi elektrostatik ta'sir ancha kuchli hisoblanadi. Kuchli elektrolitlar nazariyasi P.Debay va E.Xyukkel tomonidan ishlab chiqilgan bo'lib, ionlar orasidagi elektrostatik ta'sirni eritma xossalariga ta'sirini tushuntiradi.

Bu nazariya asosida har bir ion atrofida qarama-qarshi zaryadli ion atmosferasi borligi asos qilib olingan. Ion atmosferasining hosil bo'lishi, bir xil zaryadlangan ionlarning bir-biridan qochishi va har xil zaryadli ionlarning o'zaro tortilishiga asoslangan. Ana shu hodisa tufayli har bir ion qarama-qarshi zaryadli ionlar bilan o'ralgan. Ion atmosferasining zichligi markaziy ionda eng yuqori bo'lib undan uzoqlashgan sari kamayadi (10.7-rasm). Ion atmosferasining zichligi va o'lchami elektrolit eritmasining termodinamik xossalariga bog'liq.

Odatda kuchsiz kislota va asoslarning dissotsialanish konstantasi o'zgarmas haroratda doimiy qiymatga ega. Lekin elektrolit konsentratsiyasi oshganda (C> 0,2 mol/l) eritmadagi ionlar soni ortib, ularning o'zaro va erituvchi molekulalari bilan ta'siri kuchyadi, bu esa elektrolit dissotsialanish konstantasini o'zgarishiga olib keladi.

Konsentratsiya va ion kuchi o'zgarishi bilan dissotsialanish konstantasidagi o'zgarishlarni tavsiflaydigan kattalik aktivlik deyiladi.



10.7-rasm[17]. Kuchli ekektrolitlarda ion atmosferasining hosil bo'lishi.

1907-yil amerikalik olim Luis konsentratsiyani to'laroq ifodalash uchun aktivlik tushunchasini kiritdi. Aktivlik shunday kattalik bo'lib, uni massalar ta'sir qonuni ifodasiga qo'yilsa, bu tenglama har qanday konsentratsiyada o'rinli bo'lib qoladi. Demak, aktivlik haqiqiy konsentratsiyadir. Aktivlik quyidagi formula orqali aniqlanadi:

$$\alpha = \gamma \cdot C$$

Bu yerda, α – erigan moddaning aktivligi, mol/l, **C** – erigan moddaning konsentratsiyasi, γ–aktivlikning molyar koeffitsiyenti (u o'lchamsiz kattalik).

Agar molyal konsentratsiya olinsa, aktivlik koeffitsiyenti molyal aktivlik koeffitsiyenti deyiladi.

Agar konsentratsiya o'rniga aktivlik qo'yilsa, dissotsilanish konstantasi konsentratsiyaga bog'liq bo'lmay qoladi. Masalan, **HA** kislota uchun dissotsialanish konstantasini aktivlik bilan bog'lash mumkin:

---

[17] Silberberg Martin S., Prinsciples of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed.Piblished McGraw Hill, New York, 2013. P.415.

$$K_a = \frac{\alpha_{H^+} \cdot \alpha_{A^-}}{\alpha_{HA}} = \frac{[H^+] \cdot \gamma_+ \cdot [A^-] \cdot \gamma_-}{[HA] \cdot \gamma_{HA}}$$

K_a –termodinamik dissotsialanish konstantasi deyiladi. Bu qiymat eritmadagi ion kuchiga bog'liq emas.

Suyultirilgan eitmalarda aktivlik koeffitsiyenti birga teng, aktivlik va molyarlik o'zaro teng bo'ladi. Demak, aktivlik ideal eritmalarning real eritmalardan farqini baholashda qo'llanilishi mumkin. Aktivlik koeffitsiyenti eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'lib, elektrolit tabiatiga bog'liq emas. Turli zaryadli ionlarning kuchi 10.6-jadvalda keltirilgan.

Erimaning ion kuchi – elektrolit eritmasidagi ionlarning elektrostatik ta'sirini tavsiflab beradigan kattalikdir. Ion kuchi qiymati barcha ionlar konsentratsiyasi va zaryadi ko'paytmasining yig'indisini yarmiga teng.

$$I = \frac{(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + C_3Z_3^2 + \ldots)}{2}$$

Bu yerda, **C_1, C_2, C_3** – eritmadagi har xil ionlarning molyar konsentratsiyalari; **Z_1 ,Z_2, Z_3** – ionlarning zaryadlari.

Eritmalardagi turlicha zaryadlangan ionlarning aktivlik koeffitsiyentlarining qiymati

10.6-jadval

Eritmaning ion kuchi I	Ionlarning aktivlik koeffitsiyenti		
	Bir zaryadli	Ikki zaryadli	Uch zaryadli
O	1,0	1,00	1,00
0,001	0,97	0,87	0,73
0,002	0,95	0,82	0,64
0,005	0,93	0,74	0,51
0,01	0,90	0,66	0,39
0,05	0,81	0,44	0,15
0,10	0,76	0,33	0,08

Kuchsiz elektrolitlar ion kuchini topish uchun uning konsentratsiyasi dissotsialanish darajasiga ko'paytiriladi. Dissotsialanmagan molekulalarning ion kuchi nolga teng.

Eritmalarning tibbiyotdagi ahamiyati. Biologik suyuqliklar va to'qimalar tarkibida **Na^+, Ca^{2+}, Cl^-, $H_2PO_4^-$, HCO_3^-** va boshqa qator ionlar bor. Ko'p biokimyoviy jarayonlar va yuqori molekular modda-

larning tirik organizmdagi barqarorligi ionlar tabiatiga, konsentratsiyasiga va eritmada boradigan jarayonlarga bog'liq.

Odam organizmi doim suv yo'qotadi. Bu suv terlash, nafas olish va peshob orqali chiqib ketadi. Ayniqsa peshob orqali tuzlarning ionlari organizmdan tashqariga chiqadi. Lekin shunga qaramay to'qimalarda ionlar konsentratsiyasi o'zgarmaydi (ionli gemostaz). Ionlarning organizmga kirishi va chiqib ketishi undagi suvning aylanib turishiga bog'liqdir.

Agar organizm uzoq vaqt chanqab yursa yoki suv yetishmagandagi doimiy tashnalikda to'qimalardagi suv ham kamayadi. Endi to'qimalarda ionlar konsentratsiyasi ortib ketadi, bu esa ionlarning asosan peshob orqali chiqib ketishiga olib keladi.

Eritmada K^+ ionlarining almashinuvi nerv va muskul to'qimalarining faoliyati uchun kerak. Ovqatlanish orqali K^+ ionlarining kerakli miqdori organizmga kirib turadi. Hujayra ichida K^+ ionlarining kamayib ketishi vaqtinchalik falaj yuzaga kelishiga sabab bo'ladi. Agar ionlar konsentratsiyasi odatdagi holatga kelsa kasallik o'tib ketadi.

10-bobga tegishli savol va masalalar

1. 15% sulfat kislota eritmasidan 150 g tayyorlash uchun 10% (ρ_1 = 1,092 g/ml) va 25% (ρ_2 = 1,177 g/ml) H_2SO_4 eritmalarining har qaysisidan necha ml kerak? (J: 91,5 ml 10% li eritma, 42,5 ml 5% eritma).

2. Kaliy gidroksidning 50% li 2 l eritmasiga (p = 1,54 g/ml) necha l suv qo'shilganda 20% eritma hosil bo'ladi? (J: 4,62 1).

3. 26% li KOH eritmasiga (p = 1,24 g/ml) molyar konsentratsiyasini hisoblang. (J: C_m = 5,76).

4. 200 ml 60% li NaOH eritmasiga (p, = 1,64 g/ml) 300 ml suv qo'shilganda hosil bo'lgan eritmaning (p_2 = 1,34 g/ml) protsent va molyar konsentratsiyalarini hisoblang. (J: 31,8%; 10,49 mol/1).

5. 250 ml 2,1 M H_2SO_4 eritmasini tayyorlash uchun 20% li eritmadan (p = 1,143 g/ml) necha ml kerak? (J: 112,5 ml).

6. 30% li 150 ml H_2SO_4 eritmasidan (p = 1,22 g/ml) necha l 0,1 M eritma tayyorlash mumkin? (J: 5,6 1).

7. 3 l 0,5 n HNO_3 eritmasidan necha l 0,25 n eritma tayyorlash mumkin? (J: 61).

8. 30 ml 0,1 n ishqor eritmasini neytrallash uchun 12 ml kislota sarflandi. Kislotaning normalligini hisoblang. (J: 0,25 n).

9. 62% li 5 l $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ eritmasidan (p = 1,12 g/ml) temir (III) gidroksidni to'la cho'ktirish uchun 12 n ammiak eritmasidan qancha kerak?

10. 20 g glukoza 140 g suvda eriganda hosil bo'lgan eritmaning foiz konsentratsiyasini hisoblang. (J: 12,5%).

11. Na_2SO_3 ning 8% li 5 l eritmasini tayyorlash uchun (p = 1,075 g/ml) necha g Na_2SO_3 kerak? (J: 430 g).

12. 200 g 50% li H_2SO_4 eritmasidan 50 g suv bug'latilgan. Hosil bo'lgan eritmadagi H_2SO_4 ning foiz konsentratsiyasini aniqlang. (J: 66,7%).

13. 100 ml 1 n eritmadan qancha 0,05 n eritma tayyorlash mumkin? (J: 2 l).

14. Tarkibida 16 g NaOH bo'lgan eritmani neytrallash uchun 10% li H_2SO_4 eritmasidan (p = 1,07 g/ml) qancha kerak? (J: 183 ml).

15. 200 ml 1 n $CaCl_2$ eritmasiga ortiqcha miqdorda soda qo'shilganda necha g $CaCO_3$ cho'kmaga tushadi? (J: 10 g).

16. 24,3 Mg ni eritish uchun 10% li H_2SO_4 eritmasidan (p = 1,10 g/ml) qancha kerak? (J: 594 ml).

17. 200 g 15% li $BaCl_2$ eritmasidan $BaSO_4$ to'la cho'ktirish uchun 28,8 ml H_2SO_4 sarflangan. H_2SO_4 eritmasining normalligini hisoblang. (J: 10 n).

18. Necha g SO_3 ni 400 g suvda eritganda H_2SO_4 ning 15% li eritmasi hosil bo'ladi? (J: 55,6 g).

19. Zichligi 1,25 g/ml, massa ulushi 40% li bo'lgan 300 ml nitrat kislotasi eritmasiga 125 ml suv qo'shildi. Olingan eritmaning massa ulushini hisoblang. (J: 0,30).

20. Massasi 29,25 g bo'lgan natriy xlorid tuziga ortiqcha sulfat kislota qo'shib olingan vodorod xlorid konsentratsiyasi 2,5 n bo'lgan 250 ml natriy gidroksid eritmasidan o'tkazildi. Olingan eritmaning muhiti qanday? Necha g tuz hosil bo'ldi? (J: 29,25 g).

21. 43% li 1,6 l $(NH_4)_2SO_4$ ning to'yingan eritmasi bilan reaksiyaga kirishish uchun (qizdirilganda) 4 n li KOH eritmasidan qancha hajm kerak? Ajralib chiqqan NH_3 0°C va 101,3 kPa bosimda qancha hajmni egallaydi? (J: 3,25 l; 292 l).

22. Zichligi 4,07 g/ml, massa ulushi 7% bo'lgan 15 ml Na_2CO_3 eritmasi bilan zichligi 1,09 g/ml bo'lgan 8 ml 16% li HNO_3 eritmasi aralashtirilganda qancha hajm CO_2 hosil bo'ladi? (J: 0,24 l).

23. Hajmi 120 ml 0,45 M Na_2CO_3 eritmasini tayyorlash uchun zichligi 1,16 g/ml 15% li Na_2CO_3 eritmasidan qancha hajm olish kerak?

24. 8,5% li (p = 1,08 g/ml) $NaHSO_4$ ning qancha hajmiga 400 ml 2,5 n NaOH qo'shilganda natriy sulfat hosil bo'ladi? (J: 1310 ml).

25. 12% li 20 g bariy gidroksid eritmasidan normal sharoitda 280 ml uglerod (IV) oksidi o'tkazilganda necha g cho'kma hosil bo'ladi? (J: 2,46 g).

26. Hajmi 200 ml bo'lgan 0,5 n $AgNO_3$ eritmasi bilan hajmi 120 ml bo'lgan 10% li (p = 1,05 g/ml) HCl aralashtirilganda qancha cho'kma hosil bo'ladi? (J: 0,1 mol).

27. 800 ml 3 n KOH va 1,2 l 12% li (p = 1,1 g/ml) KOH eritmalari aralashtirildi. Hosil bo'lgan eritmaning normalligini hisoblang. (J: 2,61 n).

28. 250 ml 1,6 n li H_2SO_4 eritmasiga 400 ml 0,35 n li NaOH eritmasidan qo'shildi. Eritmani neytrallash uchun 0,25 n KOH eritmasidan necha ml kerak? (J: 1040 ml).

29. 1 l K_2CO_3 eritmasiga (p = 1,22 g/ml) xlorid kislotasidan qo'shib (0^0C va 101,3 kPa) 44,5 l CO_2 olindi. Eritmadagi K_2CO_3 ning massa ulushini va normalligini hisoblang. (J: 22,5%; 3,97 n).

30. Massasi 57,2 bo'lgan $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ni neytrallash uchun 1,6 M li HCl eritmasidan qancha hajm kerak? (J: 250 ml).

31. 75 ml 0,75 n H_3PO_4 eritmasida 0,1 M qancha hajm eritma tayyorlash mumkin?

32. 8 l 0,5 n $Ca(OH)_2$ dan kalsiy gidrosulfat olish uchun qancha hajm (5^0C, 64 kPa) SO_2 olish kerak? (J: 93,7 l).

33. Zichligi 1,35 g/ml bo'lgan 142 M nitrat kislotaning massa ulushini hisoblang. (J: 56,9%).

34. Tarkibida 90 g H_2SO_4 bo'lgan eritmaga 120 g suv qo'shilganda eritmadagi kislotaning massa ulushi 20% ga kamaygan. Dastlabki eritmadagi kislotaning massa ulushini hisoblang.

35. Tarkibida 50 g NaOH bo'lgan eritmani massasi 100 g ga kamayguncha bug'latilgan. Bunda NaOH ning massa ulushi 2,5% ga ortgan. Dastlabki eritmadagi NaOH ning massa ulushini hisoblang.

36. 600 g eritmaga 200 g suv qo'shilganda eritmadagi erigan modda konsentratsiyasi 2% ga kamaygan. Dastlabki eritmadagi moddaning massa ulushini aniqlang.

37. Tarkibida 48 g glukoza bo'lgan eritmaga 100 g suv qo'shilganda, eritmadagi glukozaning massa ulushi 4% ga kamaygan. Dastlabki eritmadagi glukozaning massa ulushini hisoblang.

38. Tarkibida 0,6 mol xlorid kislota bo'lgan eritmaga 100 ml suv qo'shilganda uning molyar konsentratsiyasi 0,2 mol/l ga kamaygan.

Dastlabki eritmadagi xlorid kislotaning molyar konsentratsiyasini aniqlang.

39. Glukozaning 150 ml suvda erishidan hosil bo'lgan eritmaga 50 ml suv qo'shilganda glukozaning massa ulushi 5% ga kamaygan. Dastlabki eritmadagi glukozaning massa ulushini hisoblang.

40 0,5 M glukoza $C_6H_{12}O_6$ eritmasining 25^0C dagi osmotik bosimini hisoblang. (J: 1240kPa).

41. 350 g suvda 16 g saxaroza $C_{12}H_{22}O_{11}$ erigan. Shu eritmaning 293 K dagi osmotik bosimini hisoblang. Eritma zichligi birga teng deb olinsin. (J: 311 kPa).

42 Biron bir eritmaning 25^0C dagi osmotik bosimi 1,24 MPa bo'lsa, shu eritmaning 0^0C dagi osmotik bosimini hisoblang. (J: 1,14 MPa).

43. 100 ml ida 2,3 erigan modda bo'lgan eritmaning 298 K dagi osmotik bosimi 618,5 kPa. Moddaning molekular massasini hisoblang. (J: 92).

44. 100^0C da 10% karbamid $CO(NH_2)_2$ eritmasi ustidagi to'yingan bug' bosimini hisoblang. (J: 98 kPa).

45. 100 g suvda 9 g glukoza $C_6H_{12}O_6$ eritilsa, suvning qaynash harorati necha gradusga ortadi? (J: 0,26 gradusga).

46. Saxarozaning $C_{12}H_{22}O_{11}$ suvdagi eritmasining qaynash harorati $101,4^0C$. Eritmaning molyal, foiz konsentratsiyasini va muzlash haroratini aniqlang.(J: 2 mol/kg, 40,6%, –3,72°C).

47. 1 l eritmada necha mol noelektrolit erisa, 0^0C da uning osmotik bosimi 2,27 kPa bo'ladi? a) 0,001 mol; b) 0,01 mol; d) 0,1 mol.

48. 250 g suvda erigan noelektrolit modda molekulalari soni $3x10^{23}$ dona bo'lsa, shu eritmaning muzlash haroratini aniqlang.

a) 273 K; b) 269,28 K; d) 271,14 K.

49. 0,1% li glukoza (M = 180, t_1) va albumin (M = 68000, t_2) eritmalari muzlash haroratlarining qaysi biriniki katta, qaysi biriniki kichik ekanligini ko'rsating. a) $t_1 > t_2$ b) $t_1 = t_2$ d) $t_1 < t_2$

50. 2 l eritmada 0,25 mol glukoza va 0,25 mol spirt birgalikda erigan bo'lsa, eritmaning osmotik bosimi qancha bo'ladi?

a) 760 mm sim. ust. b) 380 mm sim. ust. d) 4256 mm sim. ust.

51. 27^0C va 100 ml eritmada 5 g gemoglobin erigan eritmaning osmotik bosimi 1,82 kPa ga teng. Gemoglobinning molekular massasini hisoblang. (J: 68500 u.b.).

52. Toza erituvchining qaynash haroratini $0,05^0C$ ga oshirish uchun 260 g suvda necha g glukozani eritish kerak?

11-bob. KISLOTA VA ASOSLAR TO'G'RISIDAGI ZAMONAVIY TASAVVURLAR

Arrenius nazariyasiga ko'ra kislotalar dissotsialanganda H^+ kationi hosil qiladigan moddalardir. Asoslar dissotsialanganda OH^- anioni hosil bo'ladi. Sharoitga qarab ham H^+ va ham OH^- anioni hosil qiladigan moddalar amfoter elektrolitlar deyiladi.

Lekin bunday qarashlar anchagina kamchiliklarga ega bo'lib, ulardan eng muhimlari:

– dissotsialanish sababini va bunda erituvchining o'rni hisobga olinmagan;

– kislota va asoslarning ta'rifi ham juda to'g'ri emas. Shunday organik moddalar borki (sulfadimezin) ular vodorod ioni ajratmaydi, lekin kislota xossalariga ega;

– ayni paytda trimetilamin, geksametilentetramin, amidopirin kabi birikmalar gidroksil guruhiga ega emas, lekin asos xossalarini namoyon etadi;

– bu nazariyani suvsiz elektrolitlar hamda kuchli elektroltlarga qo'llab bo'lmaydi.

11.1. Brensted-Louri ta'rifi

Ushbu ta'rif 1923-yil daniyalik olim Ioxan Brensted va ingliz olimi Tomas Louri tomonidan ishlab chiqilgan. Agar sistema o'zidan proton ajratsa (protonlar donori) kislota, agar o'zi proton bilan biriksa asos hisoblanadi. Demak, neytrallanish reaksiyasi protonning kislotadan asosga o'tishi bilan sodir bo'ladi. Protonni yo'qotib kislota asosga aylanadi, chunki hosil bo'lgan modda proton biriktirib kislotaga aylanadi:

$$\underset{kislota}{A} \leftrightarrow \underset{asos}{B} + \underset{proton}{H^+}$$

$$\underset{asos}{B} + \underset{proton}{H^+} \leftrightarrow \underset{kislota}{C}$$

$$\underset{kislota}{A} + \underset{asos}{B} = \underset{kislota}{C} + \underset{asos}{B}$$

Neytrallanish reaksiyasi protonga ega bo'lish uchun ketadigan konkurent reaksiyadir. A va B **tutash sistema** deyiladi. Tutash juftlarning hosil bo'lishi o'zaro dinamik muvozanatda bo'ladi:

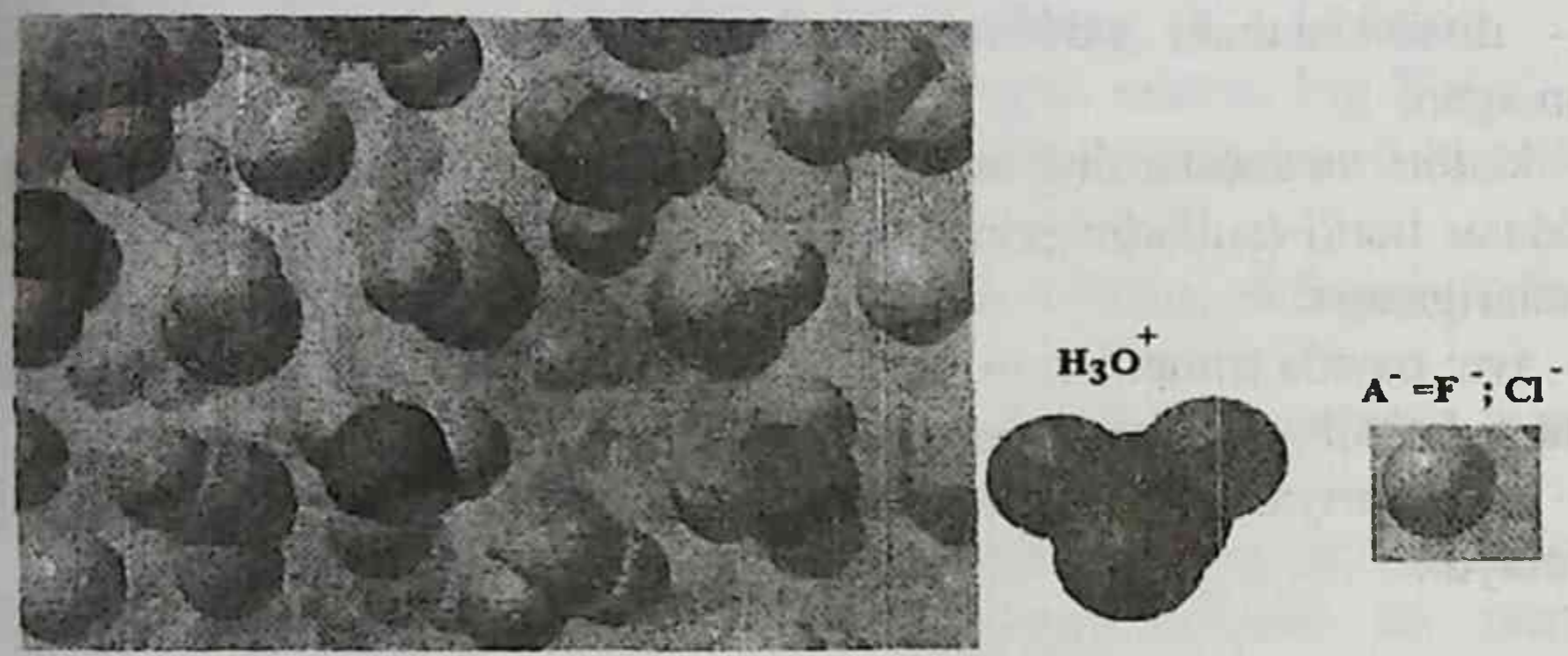
$$HF(aq) + H_2O(s) \rightarrow H_3O^+(aq) + F^-(aq)$$

$$HCl(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

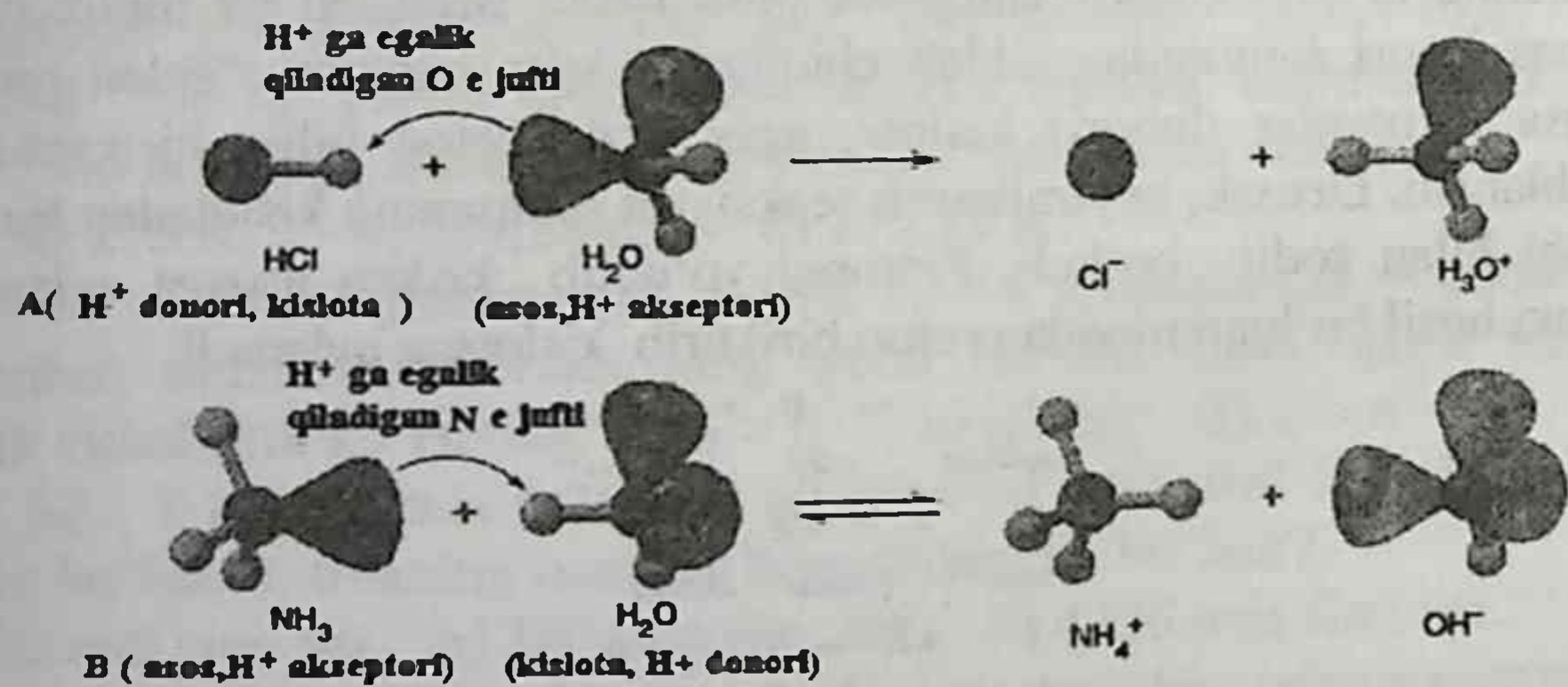
$$NH_3(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

HF kislotaning tutash jufti F^- asosdir. Ayni paytda H_2O asosning tutash jufti H_3O^+ kislotadir. Shu holat HCl kislotaning asos jufti Cl^- asos ekanligini ifodalaydi(11.1-rasm). Keyingi reksiya uchun NH_3 asos bo'lsa, uning tutash jufti NH_4^+ kislotadir, haqiqatda NH_4^+ proton ajratib chiqarish imkoniyatiga ega. Bunday o'zaro ta'sirni fazoda joylashuvi va elektronlarning o'rni molekulalarning fazoviy modelida aniq ko'rinadi (11.2-rasm).

Kislota va asoslar neytral molekulalar, musbat yoki manfiy ionlar bo'lishi mumkin:



11.1-rasm[18]. Kislota va asos tutash juftlarning fazoda joylanishi.



11.2-rasm. Brensted -Louri ta'rifi bo'yicha kislota asos juftinig fazoda hosil bo'lishi.

[18] Silberberg Martin S., Prinsciples of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed. Piblished Mc Graw Hill, New York, 2013. P.589.

Kislota *Asos*

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

$$NH(CH_3)_3^+ \leftrightarrow N(CH_3)_3 + H^+$$

$$HSO_4^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + H^+$$

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} = [Cu(H_2O)_3OH]^+ + H^+$$

Brensted - Louri ta'rifiga ko'ra suv, ammiak amfoter elektrolit hisoblanadi. Chunki u kuchli asoslar ishtirokida o'zini kislota, kuchli kislotalar ishtirokida asos xossasini namoyon etadi.

Barcha bu jarayonlar muvozanatda bo'lib moddalarning proton berish qobiliyatiga bog'liq. HCl eritmasida muvozanat o'ngga surilgan, chunki HCl protonlarni donori hisoblanadi. Cl^- ioni HClga nisbatan kuchsiz asosdir. NH_3 ishtirokida kuchsiz kislota H_2O ga kuchli asos OH^- to'g'ri keladi.

Kislotalarning kuchi ularning dissotsialanish konstantasi bilan tavsiflanadi. Odatda kislotaning dissotsialanish konstantasi (K_a) emas, balki uning logarifmi olinadi (pK_a). Indeksdagi "a " asidum – kislota so'zining bosh harfidan olingan. HI ancha kuchli kislota uning uchun $K_a=10^{11}$ ga teng. pK_a manfiy qiymatga ega.

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[I^-]}{[HI]} = 10^{11}; \quad pKa = -11. \quad K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[CH_3COO-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}74\cdot10^{-5}; \quad pKa = 4{,}76.$$

Masalan, CH_3COOH uchun pK_a =4,76. NH_4OH uchun pK_b=4,75.

Shunga o'xshash asoslar uchun ham asoslik konstantasi mavjud, u ham K_b deb belgilanadi, "b" indeksi base- asos so'zining bosh harfidan olingan.Asoslarda ham ko'pincha bu qiymat o'rniga uning logarifmi (pK_b) olinadi. Masalan, rux gidroksidi uchun pK_b= 4,36 va pK_b=8,83 ga teng.

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]\cdot} = 1{,}76\cdot10^{-5}; \quad pKa = 4{,}75.$$

Brensted kislota va asoslarining kuchi ularning kislota va asoslik kuchiga bogliq bo'lib, tutash kislota va asoslarning kuchi orasida ham aloqadorlik mavjud.

Ko'p asosli kislotalar. Agar kislota bir nechta proton ajratishi mumkin bo'lgan kislotalarda protonlarning ajralishi bosqichli amalga oshadi. Masalan, H_2SO_3:

$$H_2SO_3aq) + H_2O(s) \rightarrow H_3O^+(aq) + HSO_3^-(aq) \qquad K_1 = \frac{[H_3O^+]\cdot[HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1{,}5\cdot10^{-2}; pK_1 = 1{,}81$$

$$HSO_3^-(aq) + H_2O(s) \rightarrow H_3O^+(aq) + SO_3^{2-}(aq) \qquad K_2 = \frac{[H_3O^+]\cdot[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 6{,}3\cdot10^{-8}; pK = 7{,}24$$

$K_1 \rangle K_2$.

Ko'p asosli kislotalardan H_3PO_4 olinsa, ularda ham suv molekulalari ta'sirida uchta bosqichli jarayon amalga oshib, ulardan birinchi bosqich ancha yuqori tezlikda boradi:

$$H_3PO_4(aq)+H_2O(s)\rightarrow H_3O^+(aq)+H_2PO_4^-(aq),\quad K_1=\frac{[H_3O^+]\cdot[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]};\ pK_1=2{,}12$$

$$H_2PO_4^-(aq)+H_2O(s)\rightarrow H_3O^+(aq)+HPO_4^{2-}(aq),\quad K_2=\frac{[H_3O^+]\cdot[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]};\ pK_2=7{,}21$$

$$HPO_4^{2-}(aq)+H_2O(s)\rightarrow H_3O^+(aq)+PO_4^{3-}(aq),\quad K_2=\frac{[H_3O^+]\cdot[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]};\ pK_3=12{,}67$$

Bunday kislotalar uchun $K_1 > K_2 > K_3$. Ayni paytda $pK_1 < pK_2 < pK_3$ teskarisiga bog'langan.

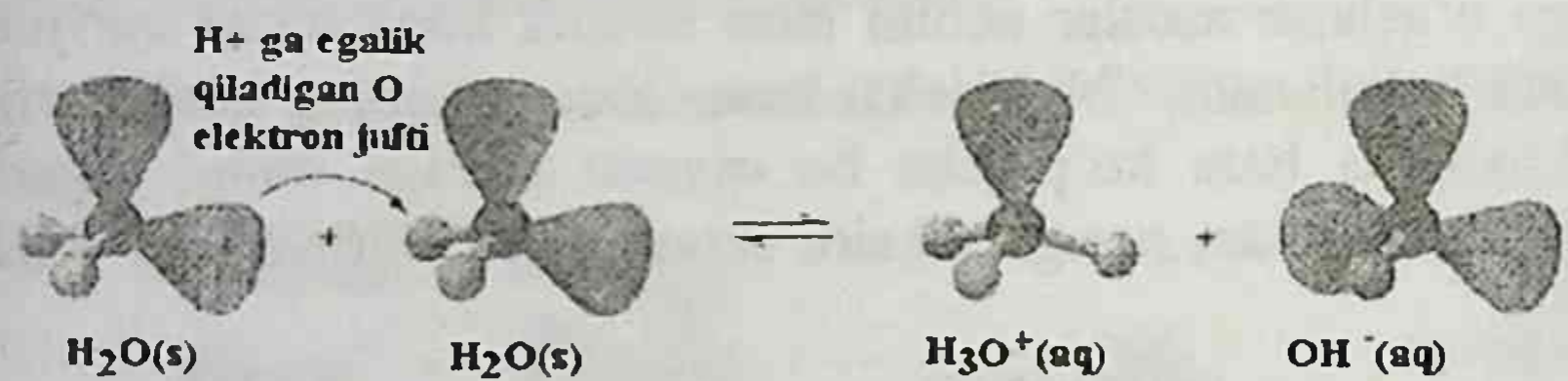
Erituvchilar sistemasi ta'rifi. Bu ta'rifga ko'ra kislota ayni erituvchida kation hosil qiladigan moddadir.

$$H_2O+H_2O\leftrightarrow H_3O^++OH^-$$

$$NH_3(s)+NH_3(s)\leftrightarrow NH_4^++NH_2^-$$

$$H_2SO_4+H_2SO_4\leftrightarrow H_3SO_4^++HSO_4^-$$

Eriganda o'z kationlarini konsentratsiyasini oshiradigan erituvchilar kislotalar, o'z anionlari konsentratsiyasini oshiradigan erituvchilar asoslar deyiladi. Ko'pgina reaksiyalar eritmada ketgani uchun bunda erituvchini xossalarini bilish juda muhimdir.



11.3-rasm. Suv molekulalari hisobiga gidroksoniy kationi va gidroksil aninoning hosil bo'lishi.

Tarkibida proton tutgan va ozmi yoki ko'pmi kislota xossasiga ega bo'lgan erituvchilar proton erituvchilar deyiladi. Proton erituvchilar o'z-o'zidan ionlasha oladi (**H_2O, H_2SO_4** va boshqalar). Proton erituvchilarda erigan modda zarrachalari nafaqat erituvchi zarrachalari, balki autodissotsialanish jarayonida yuzaga kelgan kation va anionlar bilan o'ralgan (11.3-rasm).

Aproton erituvchilar sifatida qutbliligi kam yoki kuchsiz qutblangan dissotsialanmaydigan lekin kuchsiz solvatsiyaga uchraydigan suyuqliklar kiradi (**CCl_4,C_6H_6** va boshqalar). Dissotsialanmaydigan, lekin kuchli

solvatlanadigan qutbli erituvchilar (dimetilformamid, dimetilsulfoksid va boshqalar) hamda kuchli qutblangan autodissotsialanadigan erituvchilar kiradi (**$POCl_3$, BrF_3** va boshqalar).

Erituvchining ta'sir effekti[19]. Kislota (yoki asosning) kuchi qanday bo'lishi kerakligi ayni erituvchining avtoprotolitik konstantasi qiymati bilan belgilanadi. Har qanday suvdan ko'ra kuchli kislota suvga proton berib H_3O^+ hosil qiladi. H_3O^+ dan boshqa kislota suvda protonlangan holda qolishi mumkin emas.

Kislotalar uchun ta'sir effekti pK_a orqali ifodalash mumkin. HCN uchun, agar u HSol erituvchida erigan bo'lsa va $pK_a < 0$, bo'lganda ayni HSol erituvchidagi kislotalik konstantasi:

$$HCN(sol) + HSol(s) \leftrightarrow H_2Sol^+(sol) + CN^-(sol), K = \frac{[H_2Sol^+]\cdot[CN^-]}{[HCN]\cdot[HSol]}.$$

Bu tenglamaga ko'ra $pK_a<0$ barcha kislotalar uchun HSol erituvchida ($K_a > 1$) kislotalikni H_2Sol^+ ko'rsatadi.

Shunaqa holat asoslarning suvdagi eritmasida amalga oshadi. Har qanday asos, u ancha kuchli bo'lsa har bir asos molekulasiga OH^- ionini hosil qiladi. Demak, OH^- eng kuchli asos ekan.

Ana shu holat tufayli NH_2^- va CH_3^- ionlarini suvda eritib amid hamda metilidlar hosil qilishini o'rganish mumkin emas, chunki ikkala ion ham suvda to'la protonlanib NH_3 va CH_4 ga aylanib OH^- ionini hosil qiladi:

$$KNH_2(q) + H_2O(s) \rightarrow K^+(aq) + OH^-(aq) + NH_3(aq)$$

$$Li_4(CH_3)_4(q) + 4H_2O(s) \rightarrow 4Li^+(aq) + 4OH^-(aq) + 4CH_4(g)$$

Erituvchi effektini ta'siri asoslar uchun pK_b orqali ifodalash mumkin, agar HSol da erigan asos kuchli bo'lsa $pK_b<O$, erituvchi HSol da erigan asosning pK_b qiymati:

$$NH_3(sol) + HSol(s) \rightarrow NH_4^+(sol) + Sol^-(sol), \quad K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[Sol^-]}{[NH_3]}$$

Demak, barcha $pK_b< 0$ asoslar ($K_b > 1$ bo'ladi) HSol erituvchida ionlar sifatida Sol^- mavjud bo'ladi.

Erituvchi HSolda erigan kislota va asoslar, agar kislotalik konstantasi qiymati **pKa=0 va pK_{sol}** orasidagi qiymatga ega bo'lsa, ular ta'sir effektiga ega emas. Agar ayni erituvchi HSol da pKa< 0 bo'lganda, har qanday kislota erituvhida ta'sir effektiga ega bo'ladi. **pKa> pKsol** holat

---

[19] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-237-239 b.

uchun har qanday asos erituvchida ta'sir effektiga ega bo'ladi. Suv uchun $pK_w = 14$.

Suyuq ammiak uchun avtoprotoliz muvozanati quyidagicha:

$$2NH_3(s) \rightarrow NH_4^+(sol) + NH_2^-(sol), \quad pK_{NH_3} = 33$$

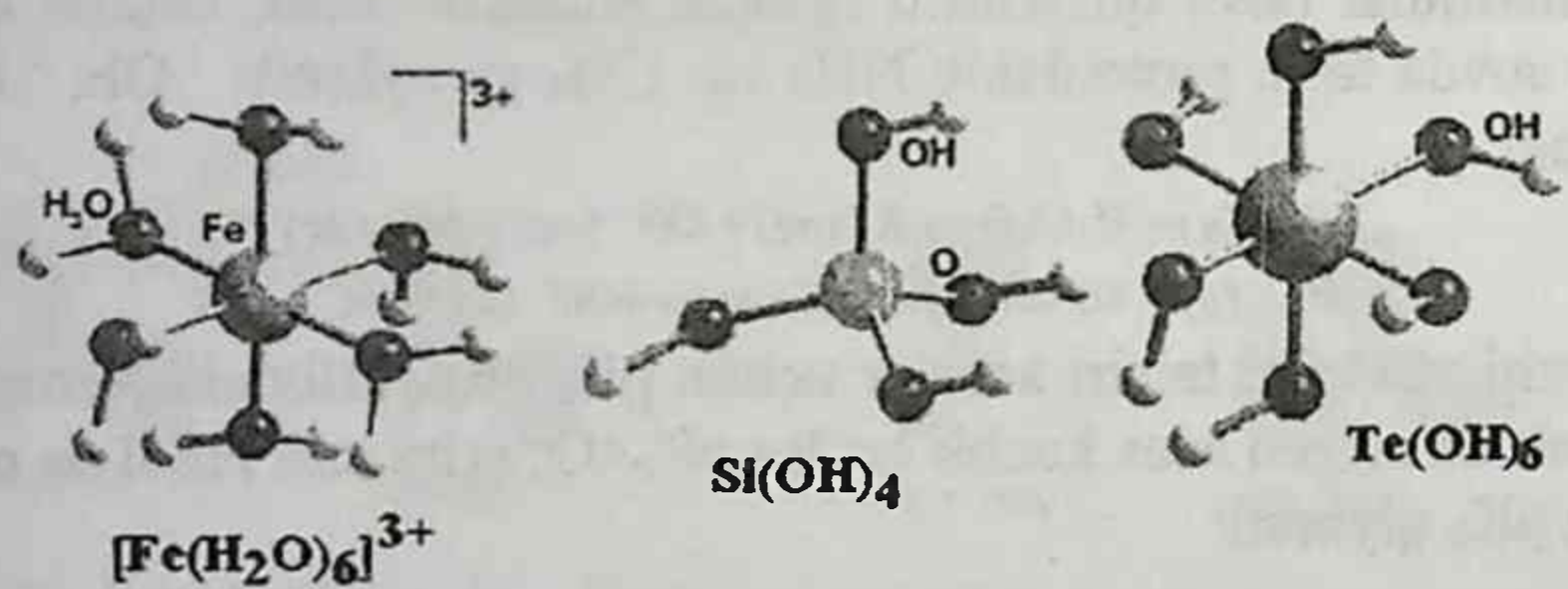
Sol ayni holatda suyuq ammiak eritmasini anglatadi. Qiymatlar kislota va asoslarning ammiak eritmasida suvga nisbatan kam farqlanishini ko'rsatadi. Kislota va asoslarning kuchi. Bu qiymatlar dimetilsulfoksidda (DMSO, $(CH_3)_2SO$) ancha keng va $pK_{DMSO}=37$ ligini ko'rsatadi.

Brensted kislotalarining turlari[20]. Brenstedning kislota va asosligi suvli eritmalarda ozini yaqqol namoyon etadi. Kislotaligi yaqqol ifodalanadigan birikmalar o'z tarkibidan oson proton ajratib chiqaradi.

– Bunday kislotalarga **akva komplekslar** misol bo'lishi mumkin. Ular proton ajratganligi tufayli zaryadi o'zgaradi va gidriksoniy ionlarini hosil qiladi:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow [Cr(H_2O)_5]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Bunday kislotalarga $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $Fe(H_2O)_6]^{3+}$ kabi akva kislotalarni keltirish mumkin. Shunday akva kislotalardan biri geksaakvatemir(III) ionning strukturasi ko'rsatilgan (11.4-rasm).



11.4-rasm. Ba'zi Brensted kislotalarining fazoviy tasvirlanishi.

– tarkibida bitta, ikkita, uchta, to'rtta va ko'p **gidroksil guruhlari tutgan kislotalar.** Oson ajralishi mumkin bo'lgan proton guruhga tegishli bo'lib, bunday molekulalar tarkibida qo'sh bog' tutgan kislorod atomlari mavjud emas. Shunday kislotalardan $Si(OH)_4$, $Te(OH)_6$ olinishi mumkin (11.4-rasm).

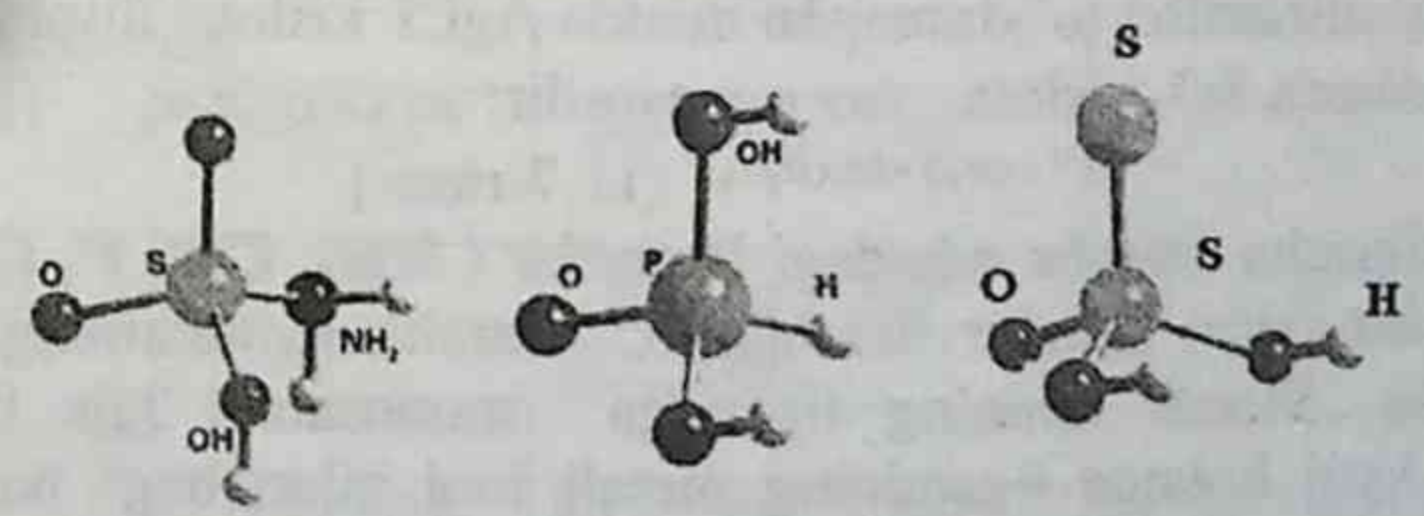
[20] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 123.

Oksokislotalar. Molekulada bir paytni o'zida ham OH –guruhlari va ham okso-guruh mavjud bo'ladi. Masalan sulfat kislota $SO_2(OH)_2$, $PO(OH)_3$, $SO(OH)_2$, $ClO_3(OH)$ va boshq.

Akvakislotalar markaziy atomi s- va d- elementlar davriy jadvalning chap tarafida joylashgan p- bloki elementlari uchun xos hisoblanadi. Oksokislotalar yuqori oksidlanish darajasiga ega elementlar orasida ko'proq uchraydi. p-blok elementlar uchun oraliq oksidlanish darajasida ham oksikislotalar hosil qiladi (masalan $HClO_2$).Oksokislotalarda markaziy atom oksidlanish darajasi ortishi bilan kislota kuchi ortib boradi (11.5-rasm).

11.5-rasm. Tarkibida kislorod atomi bo'lgan oksid kislotalarning tuzilishi.

Almashingan kislotalar. Bunday kislotalar oksokislotalar qatoridagi bir yoki bir necha OH –guruhni boshqa o'rinbosarlarga almashtirib olinadi. Ularning ichida ftorsulfon kislota O_2SFOH va aminosulfon kislota $0_2S(NH_2)0H$ misol sifatida olinishi mumkin. Ftor eng elektromanfiy element bo'lgani uchun u oltingugurt atomidan elektronlarni tortadi va uni musbat zaryadini ortishiga sababchi bo'ladi. Natijada almashingan kislota $O_2S(OH)_2$ nisbatan kuchli bo'lib qoladi. Triftormetansulfon kislota CF_3SO_3H tarkibidagi CF_3 elektron akseptor o'rinbosar hisoblanadi (yoki $O_2S(CF_3)(OH)$, $PO(OH)_2H$ (11.6-rasm). Agar elektron juftga ega NH_2 olinsa, teskarisi π-bog' hosil bo'lishi tufayli elektron bulut oltingugurt atomiga qarab surulishi mumkin. Bu holatda kislota kuchi kamayib, markaziy atomning musbat zaryadi kamayadi.



11.6-rasm. Almashingan ba'zi kislotalarning fazoviy tuzilishi(NH_2SO_2OH, $PO(OH)_2H$ va $H_2S_2O_3$).

Kislotali va asos tabiatli oksidlar. Bunday kislotalar qatoriga kislotali oksidlar kiritilshi mumkin. Ular suvda eriganida kimyoviy jarayon ro'y berib suvni biriktiradi, keyin yana suv bilan ta'sirlashuv ro'y berib proton ajraladi:

$N_2O_5(q)+H_2O(s)=2HNO_3(aq)$ $SO_2(g)+H_2O(s)=H_2SO_3(aq)$ $Cl_2O(g)+H_2O(s)=2HClO(aq)$

$HNO_3(aq)+H_2O(s)\leftrightarrow H_3O^+ + NO_3^-(aq)$ $H_2SO_3(aq)+H_2O(s)\leftrightarrow H_3O^+(aq)+HSO_3^-(aq)$

Kislotali oksidlar ishqorlar eritmasi bilan ta'sirlashadi:

$SO_2(g)+OH^-(aq)=HSO_3^-(aq)$ $N_2O_5(q)+2OH^-(aq)=2NO_3^-(aq)+H_2O$

Asosli tabiatga ega oksidlarga metallarning oksidlari (s-blok metallar) kiradi. Ular suvda eriganida proton biriktiradi va kislota bilan ta'sir eta oladi.

$$BaO(q)+H_2O(s)=Ba^{2+}(aq)+2OH^-(aq)$$

$$BaO(q)+2H_3O^+(s)=Ba^{2+}(aq)+3H_2O(aq)$$

Amfoter tabiatli oksidlar. Amfoter tabiatli oksidlar ham kislota xossasi va ham asos xossasini namoyon etadi. Agar bunday modda sifatida rux oksidi olinsa, u ham asos va kislota bilan ta'sir etadi:

$ZnO(q)+2H_3O^+(aq)+H_2O(s)=[Zn(H_2O)_4]^{2+}(aq)$ $ZnO+2OH^-+H_2O=[Zn(OH)_4]^{2-}$

Amfoterlik xossalari Be, Zn, Al, Pb, Sn kabi oksidlar kuzatiladi. d-elementlar oksidlari (TiO_2 va Sb_2O_5) ham shunday xossaga ega.

Bunday kislota va asoslar qatoriga polioksoanionlar va polioksokationlar hosil qiladigan birikmalarni ham kiritish mumkin.

11.2. Luis ta'rifi

1923-yil amerikalik kimyogar Luis taklifiga ko'ra kislota elektron juft akseptorlaydigan modda, asos bo'lsa elektron juft beradigan moddadir. Kislota va asosning o'zaro ta'siri donor-akseptor mexanizm bo'yicha boradi:

$$2:NH_3+AgCl=[Ag(NH_3)_2]Cl$$

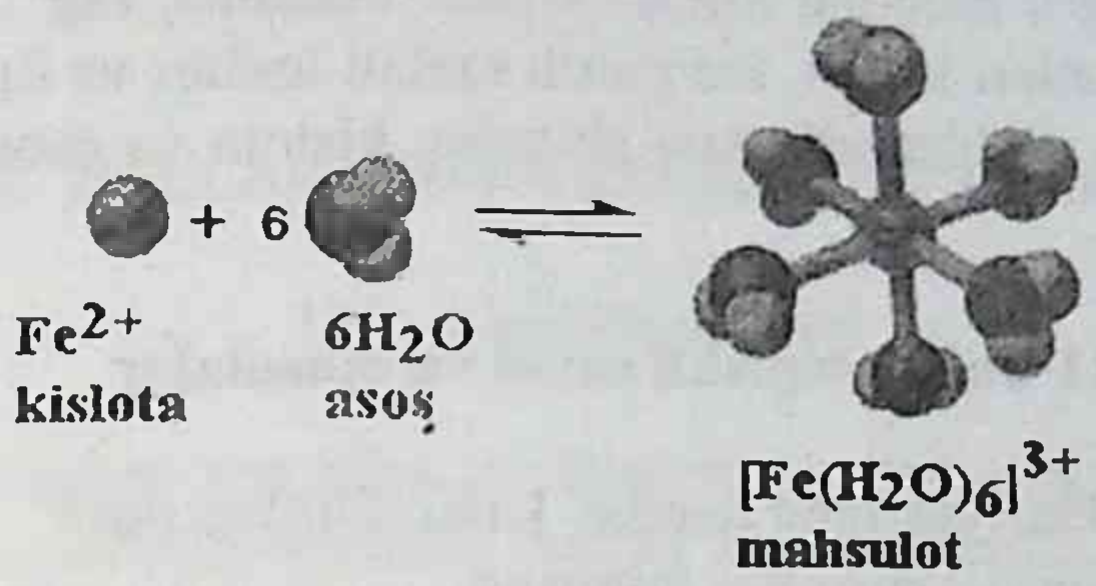
$$6H_2O:+CrCl_3=[Cr(H_2O)_6]Cl_3$$

Ammiak bo'linmagan elektronlar juftiga ega bo'lgani uchun asos bo'ladi, koordinatsion to'yinmagan modda AgCl kislota hisoblanadi.

Shu holatda SO_3 kislota, suv esa asosdir: $SO_3+H_2O=H_2SO_4$

$Fe^{2+}+6H_2O=[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (11.7-rasm).

Luis fikricha barcha odatdagi ligandlar (**NH_3, CN^-, F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, H_20** va boshqalar) asoslar hisoblanib, barcha metallarning ionlari kislotalardir. Metall ionining ligandga munosabati luis kislotaligi deyiladi. Ayni holatda ligandning metall ioni bilan bog' hosil qilish qobiliyati luischa asoslik deyiladi. Luisning kislotaligi va asosligi juftining tabiatiga qarab o'zgarishi mumkin.



11.7- rasm. Luis boyicha kislota va asosning o'zaro ta'sir etib mahsulotning hosil bo'lishi.

Metall ionlarining ligandga munosabatiga qarab ikkiga bo'lish mumkin. Birinchi guruh metallar yengil ligandlar bilan donor akseptor mexanizm bo'yicha eng barqaror bog' hosil qilishi mumkin. Bu bog'ning mustahkamligi ligandning massasi ortgan sari kamayadi (F^-, Cl^-, Br^- ,I^- , NR_3, R_3P, R_3As, R_3Sb).

I guruhga ishqoriy va ishqoriy yer metallarining ionlari kiradi, shuningdek Ti^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+},Al^{3+}. Bu guruh metall ionlari (kislotalar) kam qutblanadi va yengil hamda kam qutblanadigan ligandlar (asoslar) bilan ta'sirlashadi. Bunday kislota va asoslar qattiq hisoblanadi. Eng asosiy qattiq va yumsoq kislotalar 11.1-jadvalda berilgan.

II guruhga og'ir metallar ionlari Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, Ag^+, Cu^+ ionlari kiradi. Bu guruh metall ionlari va ligandlari katta hajmga ega, oson qutblanadi. Ana shunday kislota va asoslar yumshoq hisoblanadi.

Luis kislota va asoslarning qattiq va yumshoqligi bo'yicha tafsiflanishi

11.1-jadval

№	Qattiq	O'rtacha	Yumshoq
	kislotalar		
1	H^+, Li^+, Na^+, K^+	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	Cu^{2+}, Au^+, Ag^+, Tl^+, Hg_2^{2+}
2	Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}	Cu^{2+}, Zn^{2+} ,Pb^{2+}	Pd^{2+},Cd^{2+},Pt^{2+},Hg^{2+}
3	Cr^{2+}, Cr^{3+},Al^{3+}	SO_2,BBr_3	BH_3
	asoslar		
1	F-, OH-,H_2O,NH_3	NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^-	H^-, R^-, CN^-, CO, I^-
2	CO_3^{2-}, NO_3^-,O_2^-	N_3^-, N_2	SCN^-, R_3P, C_6H_5
3	SO_4^{2-}, PO_4^{3-},ClO_4^-	C_6H_5N,	R_2S

II guruhga og'ir metallar ionlari kiradi. Masalan, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, Ag^{+}, Cu^{+} ionlari kiradi. Bu guruh metall ionlari va ligandlari katta hajmga ega, oson qutblanadi. Ana shunday kislota va asoslar yumshoq hisoblanadi.

11-bobga tegishli savol va masalalar

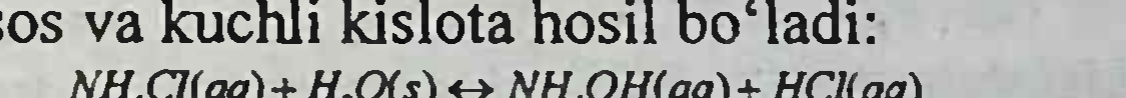
1. Arrenius nazariyasining qanday kamchiliklari bor?
2. Luis kislotalariga misollar keltiring.
3. Qaysi erituvchilar ham kislota va ham asos xossasiga ega bo'lishi mumkin, misollar keltiring.
4. Qattiq kislotalarga qaysi metallar olinishi mumkin.
5. Yumshoq kislotalalarni sanab o'ting.

12-bob. TUZLAR ERITMALARINING GIDROLIZI

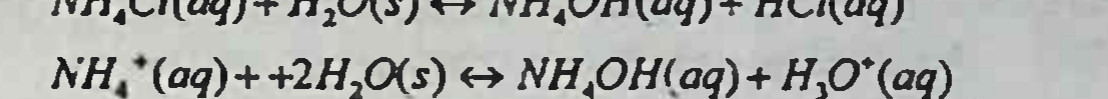
12.1. Gidroliz turlari

Tuz ionlarining suv bilan ta'sirlashib kuchsiz elektrolit hosil qilish jarayoni tuzlar gidrolizi deyiladi. Barcha tuzlarni ularni hosil qilgan asos va kislotaning kuchiga qarab to'rtga bo'lish mumkin.

1. Kuchli asos va kuchli kislotalardan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizga uchramaydi, ya'ni ularning ionlari suv bilan ta'sirlashib kuchsiz elektrolitlar hosil qilmaydi. Bunday tuzlar gidrolizida ionlarning gidratlanishi amalga oshadi:

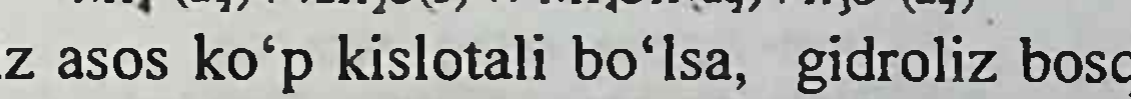


$$NaNO_3(aq)+H_2O(s) \leftrightarrow NaOH(aq)+HNO_3(aq)$$

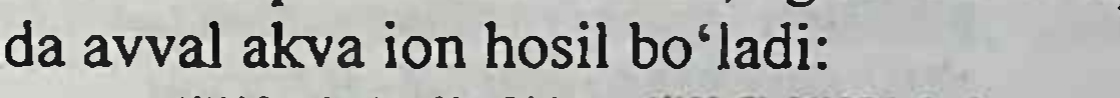


$$Na^+(aq)+NO_3^-(aq)+nH_2O(s) \leftrightarrow Na^+(H_2O)_{n-x}+NO_3^-(H_3O)_x$$

2. Kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzlar kation bo'yicha gidrolizlanadi, eritma muhiti kislotali bo'ladi. Agar kuchsiz asos bir kislotali bo'lsa, gidroliz reaksiyasi bir bosqichdan iborat bo'lib, bunda kuchsiz asos va kuchli kislota hosil bo'ladi:

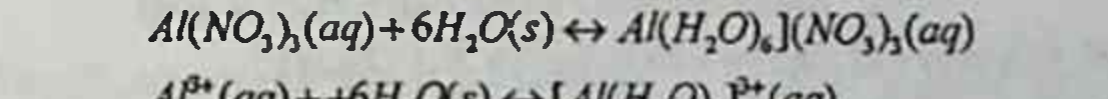


$$NH_4Cl(aq)+H_2O(s) \leftrightarrow NH_4OH(aq)+HCl(aq)$$

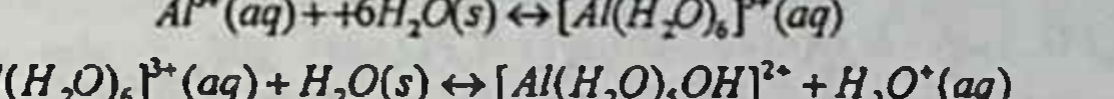


$$NH_4^+(aq)++2H_2O(s) \leftrightarrow NH_4OH(aq)+H_3O^+(aq)$$

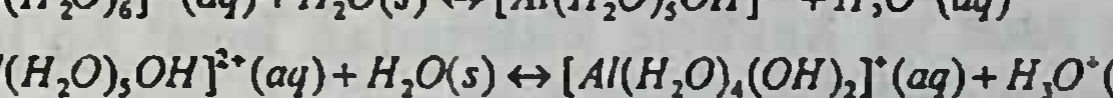
Agar kuchsiz asos ko'p kislotali bo'lsa, gidroliz bosqichli bo'ladi. Gidroliz jarayonida avval akva ion hosil bo'ladi:



$$Al(NO_3)_3(aq)+6H_2O(s) \leftrightarrow Al(H_2O)_6](NO_3)_3(aq)$$



$$Al^{3+}(aq)++6H_2O(s) \leftrightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}(aq)$$



$$[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq)+H_2O(s) \leftrightarrow [Al(H_2O)_5OH]^{2+}+H_3O^+(aq)$$

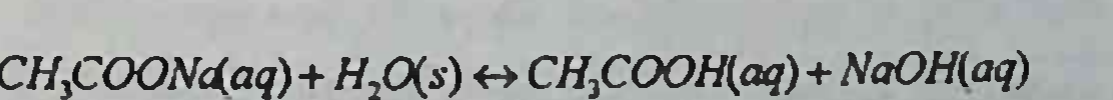
$$[Al(H_2O)_5OH]^{2+}(aq)+H_2O(s) \leftrightarrow [Al(H_2O)_4(OH)_2]^+(aq)+H_3O^+(aq)$$

Gidroliz reaksiyasi qaytar bo'lib, muvozanatda amalga oshadi. Gidroliz jarayoni dastlabki bosqichida gidroksopentaakvaaluminiy ionini hosil bo'lishi fazoviy model sifatida ko'rsatilgan(12.1-rasm).

Muhit kislotali kation mexanizm bo'yicha boradi. Eritmani suyultirganda hamda qizdirganda oxirigacha sodir bo'lishi mumkin.

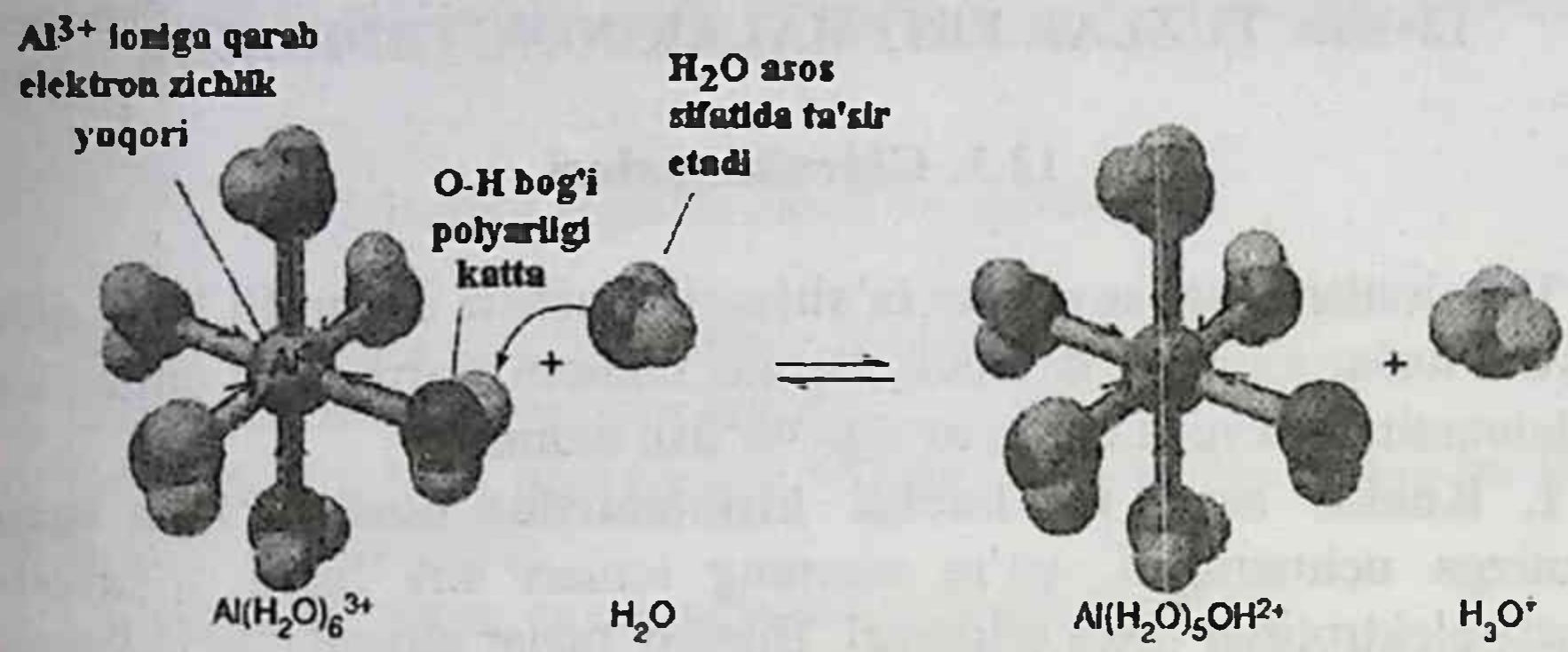
3. Kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzlar anion bo'yicha gidrolizlanadi, eritma muhiti ishqoriy bo'ladi. Agar kuchsiz kislota bir asosli bo'lsa, gidroliz reaksiyasi bir bosqichdan iborat bo'lib, anion mexanizm bo'yicha boradi, bunda kuchli asos va kuchsiz kislota hosil bo'ladi:

$$CH_3COONa(aq)+H_2O(s) \leftrightarrow CH_3COOH(aq)+NaOH(aq)$$



$$CH_3COO^-(aq)+H_2O(s) \leftrightarrow CH_3COOH(aq)+OH^-(aq)$$

Agar kuchsiz kislota ko'p asosli bo'lsa, gidroliz bosqichli bo'ladi. I-bosqichda kuchli asos va nordon tuz hosil bo'ladi:



12.1-rasm[21]. $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ioni bilan suvning ta'siridan gidroliz jarayonida gidroksopentaakvaaluminiy ionini hosil bo'lishi fazoviy model sifatida ko'rsatilgan.

$$Na_2CO_3(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow NaOH(aq) + NaHCO_3(aq)$$

$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow OH^-(aq) + HCO_3^-(aq) \quad pH \quad 7 \quad dan \quad katta$$

Uch asosli kislotalarning tuzlari uchta bosqichda gidrolizga uchraydi:

$$K_3PO_4(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow KOH(aq) + K_2HPO_4(s)$$

$$PO_4^{3-}(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow OH^-(s) + HPO_4^{2-}(s)$$

$$K_2HPO_4(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow KOH(aq) + KH_2PO_4(aq)$$

$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow OH^-(aq) + H_2PO_4^-(aq)$$

$$KH_2PO_4(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow KOH(aq) + H_3PO_4(aq)$$

$$H_2PO_4^-(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow OH^-(aq) + H_3PO_4(aq) \quad pH \quad 7 \quad dan \quad katta$$

4. Kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzlar ham kation, ham anion bo'yicha gidrolizlanadi. Eritma muhiti neytral yoki kislota va asosning nisbiy kuchiga qarab kuchsiz kislotali yoki ishqoriy bo'lishi mumkin:

$$CH_3COONH_4(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow CH_3COOH(aq) + NH_4OH(aq)$$

$$CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow CH_3COOH(aq) + NH_4OH(aq)$$

Bunday tuzlar eritmalarida muhit deyarli neytral bo'ladi. Ko'pchilik gidrolizlanish reaksiyalari qaytardir. Agar gidroliz natijasida cho'kma yoki gaz modda hosil bo'lsa, bunday gidroliz to'la gidroliz deyiladi. Chunki bu holda reaksiya qaytmas bo'lib oxirigacha boradi:

---

[21] Silberberg Martin S., Prinsciples of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed. Piblished Mc Graw Hill, New York, 2013. P.603.

$$Al_2S_3(aq)+6H_2O(s)=2Al(OH)_3\downarrow+3H_2S\uparrow$$

$$Al_2(CO_3)_3(aq)+6H_2O(s)=2Al(OH)_3\downarrow+3H_2CO_3$$

Shuning uchun ham Al_2S_3 va $Al_2(CO_3)_3$ larning eritmalari mavjud emas, ularni faqat quruq holda olish mumkin.

Birgalikdagi gidroliz. Kuchli asos hamda kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuz va kuchsiz asos hamda kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzlar eritmalarini aralashtirganimizda ular bir-birining gidrolizlanishini kuchaytiradi. Chunki bunda hosil bo'layotgan H^+ va OH^- o'zaro birikib suv hosil bo'ladi va muvozanat o'ngga siljiydi. Bunday gidrolizni birgalikdagi gidroliz deyiladi.

Agar gidroliz jarayonida bir nechta tuz ishtirok etsa gidroliz oxirigacha boradi:

$$2AlCl_3(aq)+3Na_2CO_3(aq)+3H_2O(s)=2Al(OH)_3\downarrow+3Na_2SO_4(aq)+3CO_2\uparrow$$

$$Al^{3+}(aq)+3CO_3^{2-}(aq)+H_2O(s)=2Al(OH)_3\downarrow+3CO_2\uparrow$$

Bu jarayonda **$AlCl_3$** o'rniga **$Al_2(SO_4)_3$; $CrCl_3$; $Fe(NO_3)_3$; $BiCl_3$; $Fe_2(SO_4)_3$** larni olish mimkin. **Na_2CO_3** o'rniga **K_2CO_3, Li_2CO_3** o'xshash karbonatlarni olsa bo'ladi.

Agar gidroliz jarayoni **$CuSO_4$** ishtirokida olib borilsa:

$$2CuSO_4(aq)+2K_2CO_3(aq)+H_2O(s)=(CuOH)_2CO_3\downarrow+2K_2SO_4(s)+CO_2\uparrow$$

$$2Cu^{2+}(aq)+2CO_3^{2-}(aq)+H_2O(s)=(CuOH)_2CO_3\downarrow+CO_2\uparrow$$

Bu gidroliz jarayonida **$CuSO_4$** o'rniga **$MgSO_4$, $BeSO_4$** olish mumkin.

Gidroliz jarayonida karbonatlar o'rniga, sulfidlar, asetatlar ham olsa bo'ladi:

$$2FeCl_3(aq)+3Na_2S(aq)+6H_2O(s)=2Fe(OH)_3\downarrow+6NaCl(aq)+3H_2S\uparrow$$

$$2Fe^{3+}(aq)+3S^{2-}(aq)+6H_2O(s)=2Fe(OH)_3\downarrow+3H_2S\uparrow$$

$$Al(NO_3)_3(aq)+3CH_3COONa(aq)+3H_2O(s)=Al(OH)_3\downarrow+3NaNO_3(aq)+3CH_3COOH(aq)$$

$$Al^{3+}(aq)+3CH_3COO^-(aq)+3H_2O(s)=Al(OH)_3\downarrow+3CH_3COOH(aq)$$

$$2CrCl_3(aq)+3Na_2SO_3(aq)+3H_2O(s)=2Cr(OH)_3\downarrow+6NaCl(aq)+3SO_2\downarrow$$

$$2Cr^{3+}(aq)+3SO_3^{2-}(aq)+3H_2O(s)=2Cr(OH)_3\downarrow+3SO_2\uparrow$$

Gidrolizda alohida holatlar. Bunday jarayonda gidroliz bosqichli amalga oshib, cho'kma hosil bo'lishi kuzatiladi. Ushbu gidroliz vismut (III), qalay (IV) , surma (III) va boshqa qator tuzlar eritmalarida borishi mumkin. Masalan, vismut (III) xlorid eritmasida avval reaksiya kation bo'yicha ikki bosqichda amalga oshib, vismutil xlorid cho'kmasi hosil bo'lishi bilan nihoyasiga yetadi:

$$1-bosqich\quad BiCl_3(aq)+H_2O(s)\leftrightarrow BiOHCl_2(aq)+HCl(aq)$$

$$Bi^{3+}(aq)+2H_2O(s)\leftrightarrow BiOH^{2+}(aq)+H_3O^+(aq)$$

2 – *bosqich* $BiOHCl_2(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow Bi(OH)_2Cl(aq) + HCl(aq)$

$$BiOH^{2+}(aq) + 2H_2O(s) \leftrightarrow Bi(OH)_2^{+}(aq) + H_3^{+}O\ (aq)$$

Lekin hosil bo'lgan **Bi(OH)2Cl** suv ajratib oksoxloridlar va cho'kma hosil qiladi:

$$Bi(OH)_2Cl(aq) = BiOCl \downarrow + H_2O(s)$$

Shunga o'xshash silikat natriy gidrolizi, butunlay boshqacha amalga oshib dimetasilikat natriy hosil bo'lib, gidrosilikat ionlarining dimer hosil qilishi amalga oshadi:

$$Na_2SiO_3(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow NaHSiO_3(aq) + NaOH\ (aq)$$

$$SiO_3^{2-}(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow HSiO_3^{-}(aq) + OH^{-}(aq)$$

$$2NaHSiO_3(aq) \rightarrow Na_2SiO_5(aq) + H_2O(s)$$

$$2HSiO_3^{-}(aq) \rightarrow Si_2O_5^{2-}(aq) + H_2O(s)$$

Haqiqatda ketayotgan gidroliz jarayonlari anchagina murakkab bo'lib, yuqorida keltirilgan reaksiyalar shartli deb qabul qilinishi darkor. Aslida gidroliz reaksiyalari kompleks hosil bo'lishi, dimer, oligomer, polimerlar hosil bo'lishi bilan borishi mumkin. Shuning uchun ham gidroliz reaksiyalari mexanizmi to'la o'rganilgan emas.

Kovalent bog'lanishga ega bo'lgan birikmalar gidrolizi. Ushbu birikmalar qatoriga kovalent bog'lanishga ega bo'lgan metall va metallmasdan tashkil topgan yoki ikkita turli metallmaslardan iborat, lekin bog'lanish qutbli tabiatga ega bo'lgan birikmalar kiradi. Bu birikmalar noelektrolit moddalar qatoriga kirib, ularning gidrolizi faqat molekular tenglamalar holatida yoziladi:

$$KH(q) + H_2O(s) = KOH\ (aq) + H_2(g)$$

$$Ca_3N_2(q) + 6H_2O(s) = 3Ca(OH)_2(aq) + 2NH_3(g)$$

$$Na_3P(q) + 3H_2O(s) = 3NaOH\ (aq) + PH_3(g)$$

$$CaC_2(q) + 2H_2O(s) = Ca(OH)_2(aq) + C_2H_2(g)$$

$$PCl_5(q) + H_2O(s) = POCl_3(aq) + 2HCl(g)$$

$$SiCl_4(aq) + 3H_2O(s) = H_2SiO_3(q) + 4HCl(g)$$

$$SO_2Cl_2(aq) + 2H_2O(s) = H_2SO_4(aq) + 2HCl(g)$$

$$Mg_2Si(q) + 4H_2O(s) = 2Mg(OH)_2(q) + SiH_4(g)$$

12.2. Gidroliz konstantasi

Gidroliz reaksiyasi qaytar bo'lganligi uchun unda muvozanat qaror topadi. Muvozanatga massalar ta'siri qonunini tatbiq etamiz. Masalan: kuchsiz kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuz:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow CH_3COOH\ (aq) + OH^-(aq)$$

$$K = \frac{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]}{[CH_3COO^-]\cdot[H_2O]}; K_g = K\cdot[H_2O] = \frac{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]}{[CH_3COO^-]}.$$

Shu tenglamani surat va maxrajini $[H^+]$ ga ko'paytirsak:

$$Kg = \frac{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]\cdot[H^+]}{[CH_3COO^-]\cdot[H^+]} = \frac{[OH^-]\cdot[H^+]}{K_{kis}}; \quad \frac{1}{K_{kis}} = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]\cdot[H^+]}$$

$[OH^-]\cdot[H^+]=K_w$ qiymat suvning ion ko'paytmasi ekanligi hisobga olinsa:

$$K_g = \frac{K_w}{K_{kis}}.$$

Kuchsiz kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuzning gidrolizlanish konstantasi, suvning ion ko'paytmasini kuchsiz kislota dissotsiya konstantasi nisbatiga teng. Gidroliz konstantasi tuzning tabiatiga va haroratiga bog'liq bo'lib, tuzning konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzlarning gidrolizi:

$$NH_4Cl(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow NH_4OH\ (aq) + HCl\ (aq)$$

$$NH_4^+(aq) + 2H_2O(s) \leftrightarrow NH_4OH\ (aq) + H_3O^+(aq)$$

$$Kg = \frac{[NH_4OH]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4^+]};$$

Bu tenglamani ham surat va maxraji $[OH^-]$ ga ko'paytirilsa, unda :

$$K_g = \frac{[NH_4OH]\cdot[H_3O^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4^+]\cdot[OH^-]} = \frac{[H_3O^+]\cdot[OH-]}{K_{asos}}; \quad K_{asos} = \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}.$$

$$K_g = \frac{Kw}{K_{asos}}.$$

Tuzning gidroliz konstantasi asos yoki kislotaning dissotsialanish konstantasi qancha kichik bo'lsa, shuncha yuqori bo'ladi.

Agar tuz kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan tashkil topgan bo'lsa gidroliz konstantasi:

$$CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow CH_3COOH\ (aq) + NH_4OH\ (aq)$$

$$K = \frac{[CH_3COOH]\cdot[NH_4OH]}{[CH_3COO^-]\cdot[NH_4^+]};$$

Agar bu tenglama $[H_3O^+]\cdot[OH^-]$ ga ko'paytirilsa:

$$K = \frac{[CH_3COOH]\cdot[NH_4OH]}{[CH_3COO^-]\cdot[NH_4^+]}\cdot\frac{[H_3O^+]\cdot[OH^-]}{[H_3O^+]\cdot[OH^-]} = \frac{[H_3O^+]\cdot[OH^-]}{K_{kis}\cdot K_{asos}} = \frac{K_w}{K_{kis}\cdot K_{asos}}$$

$$K_g = \frac{K_w}{K_{kis}\cdot K_{asos}}.$$

Bu tenglamaga ko'ra kislota va asosning dissotsialanish konstantasi qancha kichik bo'lsa, uning gidrolizlanish konstantasi shuncha yuqori bo'ladi.

12.3. Gidrolizlanish darajasi

Gidrolizlangan tuz molekulalari sonining (n) umuman erigan tuz molekulalari soniga (N) nisbati gidroliz darajasi (β) deyiladi.

$$\beta = \frac{n}{N} \quad yoki \quad \beta = \frac{n}{N} \cdot 100$$

Gidroliz darajasi tuzning tabiatiga, konsentratsiyasiga va eritmaning haroratiga bog'liq bo'ladi.

Kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzlarning gidrolizini ko'raylik:

$$CH_3COONa\,(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow CH_3COOH\,(aq) + NaOH\,(aq)$$

$$(1-\beta)\cdot C \qquad \beta\cdot C \qquad \beta\cdot C$$

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow CH_3COOH\,(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_g = \frac{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{\beta\cdot C\cdot\beta\cdot C}{(1-\beta)\cdot C} = \frac{\beta^2\cdot C}{1-\beta}; \qquad K_g = \frac{\beta^2\cdot C}{1-\beta}$$

Agar gidrolizlanish darajasi juda kichik bo'lsa, **1 - β = 1** bo'ladi va formula soddalashadi:

$$K_g = \beta^2\cdot C; \qquad \beta^2 = \frac{Kg}{C}; \qquad \beta = \sqrt{Kg\,/\,C} \qquad \beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_{kis}\cdot C}}.$$

Demak, gidroliz darajasi kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzlarning konsentratsiyasi qancha kichik bo'lsa, gidroliz darajasi shuncha yuqori bo'ladi.

Agar kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzlarning gidrolizlanish tenglamasi qarab chiqilsa:

$$NH_4Cl(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow NH_4OH(aq) + HCl(aq)$$

$$(1-\beta)\cdot C \qquad \beta\cdot C \qquad \beta\cdot C$$

$$NH_4^+(aq) + 2H_2O(s) \leftrightarrow NH_4OH(aq) + H^+(aq)$$

$$Kg = \frac{[NH_4OH]\cdot[H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{\beta\cdot C\cdot\beta\cdot C}{(1-\beta)\cdot C} = \frac{\beta^2\cdot C}{(1-\beta)}; \quad Kg = \frac{\beta^2\cdot C}{1-\beta}.$$

$$\beta^2 = \frac{K_g}{C}; \qquad \beta = \sqrt{K_g\,/\,C}. \quad \beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_{asos}\cdot C}}.$$

Kuchsiz asos bilan kuchli kislotadan iborat bo'lgan tuzlar uchun gidroliz darajasi tuzning konsentratsiyasiga teskari bog'langan. Eritma qancha suyultirilgan bo'lsa, gidroliz shuncha tez boradi.

Agar ammoniy asetatning (CH_3COONH_4) gidrolizlanishi hisobga olinsa, bu modda ham anion va ham kation bo'yicha gidrolizga uchraydi:

$$CH_3COONH_4^+(aq) + H_2O(s) \leftrightarrow CH_3COOH(aq) + NH_4OH(aq)$$

$$(1-\beta)\cdot C \quad (1-\beta)\cdot C \qquad \beta\cdot C \quad \beta\cdot C$$

$$CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(s) + H_2O(s) \leftrightarrow CH_3COOH(aq) + NH_4OH(aq)$$

$$K_g = \frac{\beta\cdot C\cdot\beta\cdot C}{(1-\beta)\cdot C\cdot(1-\beta)\cdot C} = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2}; \quad K_g = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2};$$

$$\frac{\beta^2}{(1-\beta)^2} = K_g; \qquad \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2} = \frac{K_w}{K_{kis}\cdot K_{asos}}; \frac{\beta}{1-\beta} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{kis}\cdot K_{asos}}}$$

Demak, kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzning gidroliz darajasi eritma konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Gidroliz jarayoni farmatsiyada katta ahamiyatga ega. Ko'pgina dori moddalari eritmada tayyorlanadi. Ayniqsa tuzlar, oqsillar va boshqa holatlarda gidroliz jarayoni hisobga olinishi kerak. Masalan, yiringli yaralarni tuzatish uchun **$Pb(NO_3)_2$** ishlatiladi. Bu tuz gidrolizlanishi tufayli **$PbOHNO_3$** hosil bo'lib, asosiy ta'sir etuvchi modda ana shu ekan.

Qondagi va biologik suyuqliklarda kuchli va kuchsiz elektrolitlar borligi uchun ularda **pH** doimiy ushlab turiladi. Buning sababi biologik suyuqliklarda **Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, H_2CO_3, $NaHCO_3$** va boshqalarning borligidir.

Tirik organizm yashashi uchun energiya kerak. Odam o'ziga kerak bo'ladigan energiyani oziq moddalarning bosqichli gidrolizlanish jarayonidan oladi. Ayniqsa oqsillar, yog'lar, uglevodlar, murakkab efirlar, peptidlar, glukozidlar gidrolizida ancha miqdorda energiya ajraladi.

Biokimyoviy jarayonlarda gidrolizning ahamiyati beqiyosdir. Polisaxaridlar va disaxaridlarning o'zlashtirilishi sababi ularning fermentlar ta'sirida monosaxaridlarga to'la gidrolizlanishidir. Shunungdek, oqsillar va lipidlar ham to'la gidrolizlangandan so'ng o'zlashtiriladi.

12-bobga tegishli savol va masalalar

1. Quyidagi gaz modda yoki cho'kma hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalarning molekular, ionli va qisqartirilgan ionli tenglamalarini yozing.

a) $Pb(NO_3)_2 + KJ =$
b) $NiCl_2 + H_2S =$
d) $K_2CO_3 + HCl =$
e) $CuSO_4 + NaOH =$
f) $CaCO_3 + HCl =$
g) $Na_2SO_3 + H_2SO_4 =$
h) $AlBr_3 + AgNO_3 =$
i) $BaCl_2 + Na_2SO_4 =$

2. Quyidagi kam dissotsialanadigan modda hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalarning molekular va ionli tenglamalarini yozing:

a) $Na_2S + H_2SO_4 =$ e) $NH_4Cl + Ca(OH)_2 =$

b) $FeS + HCl =$ f) $NaOCl + HNO_3 =$

d) $HCOOK + HNO_3 =$ g) $NaCN + HCl =$

3. Quyidagi neytrallanish reaksiyalarining molekular, ionli tenglamalarini yozing.

a) $HCl + Ba(OH)_2 =$ e) $CH_3COOH + NH_4OH =$

b) $HF + KOH =$ f) $HNO_2 + NH_4OH =$

d) $Fe(OH)_3 + HNO_3 =$ g) $H_2S + NH_4OH =$

4. Quyidagi kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizining molekular, ionli va qisqartirilgan ionli tenglamalarini yozing hamda eritma muhitini ko'rsating:

a) $NaCN$, CH_3COOK, $Ca(ClO_2)_2$, $BaCO_3$, K_2CO_3;

b) $Sr_3(PO_4)_2$, $Na_4P_2O_7$, K_2MnO_7, $Na_2Cr_2O_7$;

d) $BaCrO_4$, $NaNO_2$, $KHCOO$, CaS, $Sr(NO_2)_2$;

e) $Ca_3(As0_4)_2$, $Ba(CN)_2$, Rb_2CrO_4, $KSCN$.

5. Quyidagi kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizining molekular, ionli va qisqartirilgan ionli tenglamalarini yozing hamda eritma muhitini ko'rsating:

a) NH_4Cl, $ZnSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $FeCl_3$, $(NH_4)_2SO_4$;

b) $CuSO_4$, $A1_2(SO_4)_3$, $MnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$;

d) $(NH_4)_2SO_4$, $CoCl_2$, $FeSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, $HgCl_2$;

e) NH_4NO_3, $NiCl_2$, $A1(NO_3)_3$, $MnSO_4$, $SnCl_2$.

6. Quyidagi kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizining molekular va ionli tenglamalarini yozing:

a) $(NH_4)_2CO_3$, $CuSO_3$, $Pb(CH_3COO)_2$, NH_4HCOO;

b) $(NH_4)_2S$, $Cu(CH_3COO)_2$, $Zn(CN)_2$, Al_2S_3;

d) Cr_2S_3, $(NH_4)_2SO_3$, $Al(CH_3COO)_3$, NH_4CN;

e) NH_4CH_3COO, $Fe(NO_3)_2$, $ZnSO_3$, $(NHt)_3PO_4$.

7. 0,01 M ammoniy xlorid eritmasida uning gidrolizlanish konstantasini, gidrolizlanish darajasini va eritmaning pH hisoblang. (K $(NH_4OH) = 1,8x10^{-5}$). (J: $K_g = 5,6x10^{-10}$; $h = 2,4x10^{-4}$; pH = 5,63).

8. Na_2CO_3 gidrolizining faqat 1-bosqichini hisobga olgan holda uning 0,02 n eritmasining pH hisoblang. (H_2CO_3 $K_1 = 4,5x10^{-7}$; $K_2 = 4,7x10^{-11}$). (J: 11,66).

9. NaH_2PO_4 eritmasining muhiti kuchsiz kislotali, Na_3PO_4 eritmasining muhiti esa kuchli ishqoriy bo'ladi. Bu faktlarni tushuntiring va javobingizni tegishli molekular va ionli tenglamalar bilan asoslang.

10. Nima uchun $NaHCO_3$ eritmasi kuchsiz ishqoriy muhit, $NaHSO_3$ eritmasi esa kuchsiz kislotali muhit hosil qiladi? (H_2SO_3; $K_1 = 1,6x10^{-2}$; $K_2 = 6,3x10^{-8}$).

11. Quyidagi reaksiyalarning molekular va ionli tenglamalarini tuzing.

a) $NaHCO_3 + HCl =$

b) $FeCl_3 + KOH =$

d) $Pb(CH_3COO)_2 + Na_2S =$

e) $KHS + H_2SO_4 =$

f) $Zn(NO_3)_2 + KOH_{(ortiqcha\ miqdor)} =$

g) $Ca(OH)_2 + CO_2 =$

h) $Ca(OH)_2 + CO_{2(ortiqcha\ miqdor)} =$

13-bob. OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARI

Oksidlanish- qaytarilish reaksiyalari tabiatda keng tarqalgan bo'lib ularga nafas olish, oksidlanish, fotosintez kabi reaksiyalarni olish mumkin. Analitik kimyoda keng qo'llaniladigan oksidometriya oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslangan bo'lib, eritmadagi oksidlovchi va qaytaruvchilarning miqdorini hajmiy analiz bilan aniqlash usulidir.

Oksidometriya farmatsiyada, biologik kimyoda, tibbiy va klinik tekshiruvlarda, masalan, Cu^{2+} , K^{+} ionlari konsentratsiyasini, atseton, gidroxinon, antipirin, askorbin kislotani, fermentlardan katalaza peroksidini aniqlashda keng qo'llaniladi.

Barcha kimyoviy reaksiyalarni ikkiga bo'lish mumkin. Birinchi xil reaksiyalarda ishtirok etayotgan moddalar tarkibidagi elementlarning oksidlanish darajasi o'zgarmay qoladi. Masalan, neytrallanish reaksiyasi, almashishi, ba'zi parchalanish va birikish reaksiyalarini olish mumkin:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \qquad MgCO_3 = MgO + CO_2\uparrow$$

$$CaCl_2 + K_2CO_3 = 2KCl + CaCO_3\downarrow \qquad SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Ikkinchi xil reaksiyalarda bir yoki bir necha elementlarning oksidlanish darajasi o'zgaradi:

$$\overset{0}{Zn} + 2\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl} = \overset{+2}{Zn}\overset{-1}{Cl_2} + \overset{0}{H_2}$$

$$\overset{0}{Cu} + H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{+2}{Cu}\overset{+6}{S}O_4^{-2} + \overset{+4}{S}O_2 + H_2O$$

Yuqoridagi misollarda (neytrallanish, almashinish, parchalanish) elementlarning oksidlanish darajasi o'zgarmagan edi. Ikkinchi xil reaksiyalarda bo'lsa elementlarning oksidlanish darajasi, masalan Zn^{0} dan Zn^{+2} ga o'zgardi.Cu ^{0} dan +2 ga , oltingugurt bo'lsa +6 dan +4 ga o'zgardi.

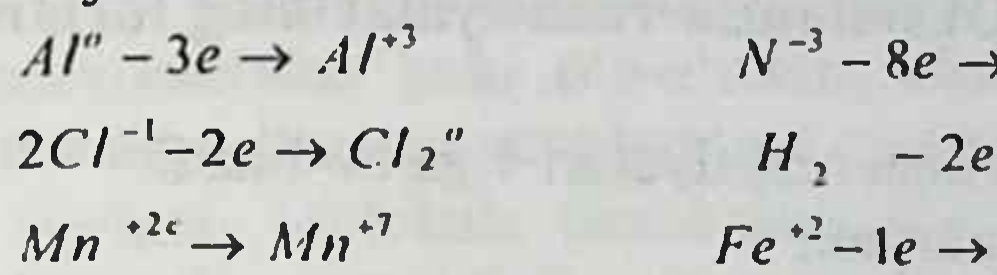
Elementlarning oksidlanish darajasi o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalarga oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari deyiladi.

Oksidlanish darajasi atomning molekuladagi shartli zaryadi bo'lib, u molekula hosil qilishda atom nechta elektron bergani yoki olganini ko'rsatadi. Oksidlanish darajasi umumlashgan elektron juftning elektomanfiyligi kattaroq element atomi tomon siljishi tufayli vujudga

keladi. Elektron juftni o'z tomoniga siljitgan element atomi manfiy oksidlanish darajasiga, o'zining elektron juftini berayotgan element atomi esa musbat oksidlanish darajasiga ega bo'ladi. Oksidlanish darajasi musbat, manfiy yoki nolga teng bo'lishi mumkin. Ba'zan kasr oksidlanish darajasiga ega bo'lgan elementlar ham uchraydi.

13.1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining nazariyasi

1. Agar atom-molekula yoki ion o'zidan elektron bersa, bunday reksiyalar oksidlanish reaksiyalari deyilib, shu jarayonda ishtirok etgan zarrachalar qaytaruvchilarga kiradi. Bunday jarayonda ayni elementning oksidlanish darajasi ortadi.



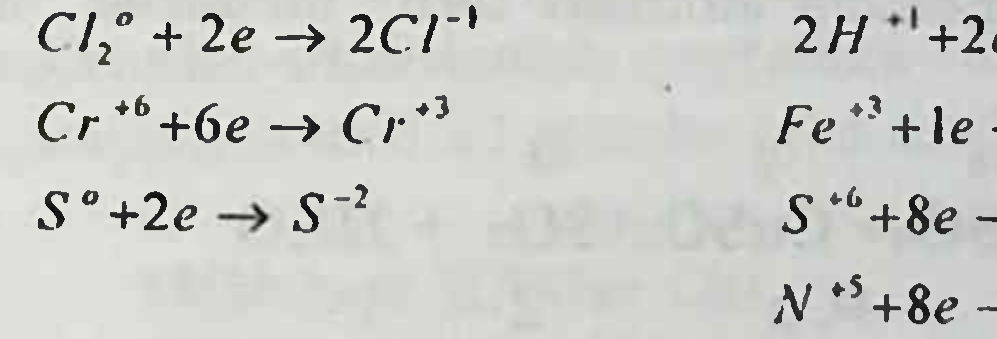
$Al^{0} - 3e \rightarrow Al^{+3}$ $\quad$ $N^{-3} - 8e \rightarrow N^{+5}$

$2Cl^{-1} - 2e \rightarrow Cl_2^{0}$ $\quad$ $H_2 - 2e \rightarrow 2H^{+1}$

$Mn^{+2e} \rightarrow Mn^{+7}$ $\quad$ $Fe^{+2} - 1e \rightarrow Fe^{+3}$

$Cr^{+3} - 3e \rightarrow Cr^{+6}$ $\quad$ $S^{2-} - 8e \rightarrow S^{+6}$

2. Agar atom, molekula yoki ion o'ziga elektron qabul qilsa, bunday jarayon qaytarilish deyiladi. Bunda zarrachaning oksidlanish darajasi kamayadi. Shu atom, molekula yoki ion oksidlovchi deyiladi.



$Cl_2^{o} + 2e \rightarrow 2Cl^{-1}$ $\quad$ $2H^{+1} + 2e \rightarrow H_2^{o}$

$Cr^{+6} + 6e \rightarrow Cr^{+3}$ $\quad$ $Fe^{+3} + 1e \rightarrow Fe^{+2}$

$S^{o} + 2e \rightarrow S^{-2}$ $\quad$ $S^{+6} + 8e \rightarrow S^{-2}$

$N^{+5} + 8e \rightarrow N^{-3}$

2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari bir paytni o'zida sodir bo'ladi.

13.2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tenglashtirish

Bu reaksiyalarni tenglashtirishni ikki xil usuli bor:
elektron balans usuli;
yarim reaksiyalar usuli.

Birinchi usulda tenglashtirish kollej va litseylarda batafsil bayon etiladi. Tenglashtirish asosida oksidlovchi va qaytaruvchilarning oksidlanish darajasi o'zgarishi asosida tenglama koeffitsiyentlarini topish yotadi. Quyida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tenglashtirishda ko'p ishlatiladigan oksidlovchi va qaytaruvchilar keltirilgan. Quyida elektron balans usulini ishlatgan holda bir necha misol berilgan. Buning

uchun reaksiyada olingan va mahsulotlarning oksidlanish darajasi o'zgarishi asos qilib olingan.

$$3\,\overset{0}{Cu} + 8\overset{+5}{H}NO_3 = 3\,\overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2\,\overset{+2}{N}O + 4\,H_2O$$

$Cu^0 - 2e \rightarrow Cu^{+2}$ 2 3

$N^{+5} + 3e \rightarrow N^{+2}$ 3 2

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

$N^{-3} - 5e \rightarrow N^{+2}$ 5 4

$O_2^0 + 4e \rightarrow 2O^{-2}$ 4 5

13.3. Oksidlanish-reaksiyalarining turlari

Oksidlanish - qaytarilish reaksiyalari 4 ga bo'linadi:

1)molekulararo ;
2) ichki molekular;
3) disproporsiyalanish reaksiyalari;
4) murakkab oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.

Molekulalararo oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida oksidlanish darajasi o'zgaradigan element atomlari turli moddalar molekulalari tarkibiga kiradi:

$$\overset{0}{Cu} + 2H_2\overset{+6}{S}O_4 = \overset{+2}{Cu}SO_4 + \overset{+4}{S}O_2 + 2H_2O$$

$Cu^0 - 2 \rightarrow Cu^{+2}$ 2 1

$S^{+6} - 2e \rightarrow S^{+4}$ 2 1

Qaytaruvchi Cu, oksidlovchi S bo'lsa H_2SO_4 tarkibiga kirgan:

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$$

$Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{+2}$ 2 1

$Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu^0$ 2 1

Molekulalararo oksidlanish - qaytarilish reaksiyalari gazlar orasida:

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$
$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$
$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Qattiq moddalar orasida va gazlar orasida:

$$2Mg(q) + O_2(g) = 2MgO(q)$$
$$2Sb(q) + 3Cl_2(g) = 2SbCl_3(q)$$

Qattiq moddalar bilan suyuqliklar orasida:

$$4HCl(S) + MnO_2(q) = Cl_2(g) + MnCl_2(s) + 2H_2O(s)$$

$$16HCl(s)+2KMnO_4(q)=5Cl_2(g)+2MnCl_2(s)+8H_2O(s)+2KCl(s)$$

Faqat qattiq moddalar orasida:

$$2Al(q)+Fe_2O_3(q)=Al_2O_3(q)+2Fe(q)$$

$$C(q)+2PbO(q)=2Pb(q)+CO_2(g)$$

Aksariyat oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari eritmada ketadi:

$$3Na_3AsO_3+K_2Cr_2O_7+4H_2SO_4=3Na_3AsO_4+Cr_2(SO_4)_3+4H_2O+K_2SO_4$$

$$2NaCrO_2+3H_2O_2+2NaOH=2Na_2CrO_4+4H_2O$$

Bunday reaksiyalar qatoriga oksidlanish darajasi turlicha bo'lgan, lekin bir xil atomlardan iborat moddalar orasidagi reaksiyalarni ham olish mumkin, ushbu reaksiyalarni sinproprsiatsiya reaksiyalari ham deb ataladi:

$$2H_2S+H_2SO_3=3S+3H_2O$$

$$5HCl+HClO_3=3Cl_2+3H_2O$$

Disproporsiyalanish yoki o'z-o'zidan oksidlanish - qaytarilish reaksiyalarida bitta element atomlarining o'zi ham oksidlovchi va ham qaytaruvchi bo'ladi. Molekula tarkibidagi bir xil element atomining oksidlanish darajasi ham ortadi, ham kamayadi:

$$4\ Na_2SO_3=3Na_2SO_4+Na_2S$$

$$6NaOH+3S=2Na_2S+Na_2SO_3+3H_2O$$

$$2KOH+Cl_2=KCl+KOCl+H_2O$$

$$6KOH+3Cl_2\rightarrow 5KCl+KClO_3+3H_2O$$

Ichki molekular-oksidlanish qaytailish reaksiyalarida oksidlanish darajasi o'zgarayotgan turli xil atomlar bitta modda molekulasi tarkibiga kiradi:

$$2KNO_3=2\ KNO_2+O_2$$

$$4HNO_3=4NO_2+2H_2O+O_2$$

$$2\ Ba(NO_3)_2=2BaO+4NO_2+O_2$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7=Cr_2O_3+N_2+4H_2O$$

Murakkab oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ikkitadan ortiq elementlarning oksidlanish darajasi o'zgaradi.

As_2S_3 ga konsentrlangan HNO_3 ta'sirida quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:

$$3As_2S_3+28HNO_3+4H_2O\rightarrow 6H_3AsO_4+9H_2SO_4+28NO$$

$2\ \overset{+3}{As}$	$-4e$	$\rightarrow 2\overset{+5}{As}$	3
$3S^{-2}$	$-24e$	$\rightarrow 3S^{+6}$	
N^{+5}	$-3e$	$\rightarrow N^{+2}$	28

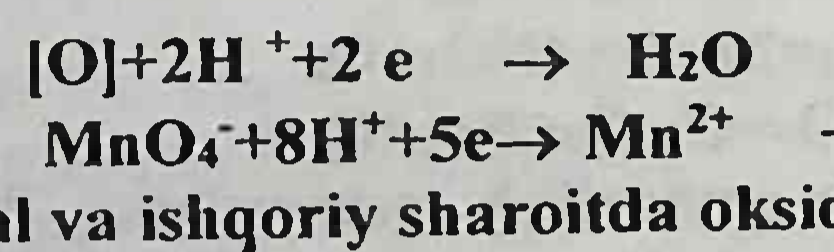
$$3As_2S_3+28HNO_3+4H_2O=6H_3AsO_4+9H_2SO_4+28NO$$

Elektron balans usuli maktab dasturi bo'yicha to'la o'rganilganligi uchun faqat yarim reaksiyalar usuli (ion-elektron) usulga to'xtalamiz. Bu usul faqat eirtmada sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tenglashtirish uchun ishlatiladi. Elektron balans usulidan farq qilib oxirgi holatda haqiqiy mavjud ionlar qo'llaniladi. Elektron balans usulida esa faraz qilinadigan ionlar ishlatiladi, chunki eritmada Mn^{+7}, Cr^{+6}, S^{+6}, N^{+5}, N^{-3}, Cl^{+7} va boshqa ionlar mutlaqo uchramaydi. Ayni paytda eritmada haqiqiy bor bo'lgan ionlar Mn^{2+}, Cr^{3+}, MnO_4^-, CO_3^{2-}, ClO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, SO_4^{2-} va boshqalar hisoblanadi. Yarim reaksiyalar usulida atomlarning oksidlanish darajasini bilish shart emas va reaksiya mahsulotlarini ham reaksiyani tenglashtirish jarayonida oson topish mumkin bo'ladi.

Yarim reaksiyalar usulida tenglashtirishda quyidagilarni hisobga olish kerak. Bunda oksidlovchi va qaytaruvchi hamda ularning reaksiya mahsulotlari ion holda yozilib ular asosida yarim reaksiyalar tuziladi. Kuchli elektrolitlar ion holda yozilib, kuchsiz elektrolitlar molekular holda(cho'kma, gaz) yoziladi. Reaksiya mahsulotlarini yozishda 19-jadval asos qilib olinadi:

Yarim reaksiyalar usulida oksidlanish - qaytarilish reaksiyalarini tenglashtirish uchun jadval ma'lumotlari asosida yoki moddalarning oksidlanish-qaytarilish xossalarini bilgan holda oksidlanish yoki qaytarilish mahsulotlari topiladi. Bunda oksidlovchi va qaytaruvchi uchun 4 ta qoidadan foydalaniladi:

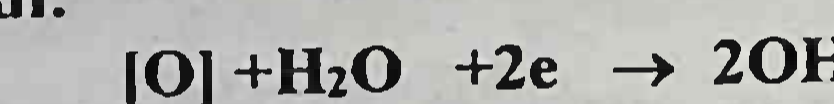
1) kislotali muhitda oksidlovchi tarkibidagi ortiqcha kislorod vodorod ioni bilan bog'lanib suv molekulasini hosil qiladi va qaytariladi:



$$[O]+2H^{+}+2e \rightarrow H_2O$$

$$MnO_4^-+8H^++5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

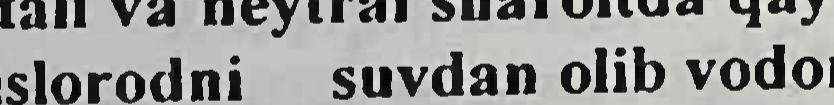
2) neytral va ishqoriy sharoitda oksidlovchi tarkibidagi ortiqcha kislorod suv molekulasi bilan bog'lanib gidroksid ionini hosil qiladi va qaytariladi:



$$[O] + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$$

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

3) kislotali va neytral sharoitda qaytaruvchi tarkibidagi yetishmayotgan kislorodni suvdan olib vodorod ionini hosil qiladi:



$$H_2O - 2e \rightarrow [O] + 2H^+$$

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$$

4) kuchli ishqoriy muhitda qaytaruvchi yetishmayotgan kislorodni gidroksid ionidan olib oksidlanadi va suv hosil qiladi:

$$2OH^- - 2e \rightarrow [O] + H_2O$$
$$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$$
$$J^- + 6OH^- - 6e \rightarrow JO_3^- + 3H_2O$$

1-misol.

$$KNO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + KNO_3 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

Reaksiya paytida eritmani pushti rangi o'zgarib rangsizlanadi. Yarim reaksiya usulini ishlatish uchun reaksiyada qatnashgan ionlarni alohida ko'chirib yoziladi:

$$NO_2^- + MnO_4^- + H \rightarrow NO_3^- + Mn^{2+} + ...$$

Oksidlovchining qaytarilgan va qaytaruvchining oksidlangan mahsulotlarini ko'rsatuvchi yarim reaksiyalar tuziladi:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} \quad (1)$$

$$NO_2^- \rightarrow NO_3^- \quad (2)$$

(1) yarim reaksiyaga 1 qoidani (2) yarim reaksiyaga (3) qoidani qo'llaymiz.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad 2$$
$$NO_2^- + H_2O - 2e \rightarrow NO_3^- + 2H^+ \quad 5$$

Bu reaksiyalardagi strelkalarni tenglik ishorasiga aylantirish uchun o'ng va chap tomondagi zaryadlar sonini tenglashtirish kerak.

Umumiy reaksiyani tuzish uchun oksidlovchi qabul qilgan va qaytaruvchi yo'qotgan elektronlar sonidan foydalanib va eng kichik ko'paytuvchiga ko'paytirib hadma-had qo'shamiz:

$$5NO_2^- + 5H_2O + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5NO_2^- + 10H^+ + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

O'xshash ionlarni qisqartirib reaksiyaning ion tengalamasini hosil qilamiz:

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5NO_2^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Ion tenglamadan molekular tenglamaga o'tish uchun ion tenglamaning chap va o'ng tomoniga mos keladigan anion va kationlarni qo'shamiz, shundan so'ng ionlarni molekulalarga birlashtirib molekular tenglamani hosil qilamiz.

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5NO_2^- + 2Mn^{2+} + 2H_2O$$
$$5K^+ + 2K^+ + 3SO_4^{2-} = 5K^+ + 2SO_4^{2-} + 2K^+ + SO_4^{2-}$$
$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Oxirgi tenglama oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining to'liq molekular tenglamasi hisoblanadi.

2-misol. $2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 3Na_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$

$$MnO_4^- + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow MnO_2 + SO_4^{2-} + ...$$

Oksidlovchi uchun (2) qoidani va qaytaruvchi uchun (3) qoidani qo'llab yarim reaksiyalarni yozamiz:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^- \qquad 2$$

$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad 3$$

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2 + SO_4^{2-} + 2OH^-$$

To'liq molekular tenglama yozish uchun mos ionlar qo'shiladi:

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 3Na_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$$

Vodorod peroksidi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida sharoitga qarab ham oksidlovchi ham qaytaruvchi xossasini namoyon etadi.

3-misol. $H_2O_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$

$$Fe^{2+} - 2e \rightarrow Fe^{3+} \qquad 1 \quad 1$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O \qquad 1 \quad 1$$

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ = 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

Bu reaksiya molekula holda quyidagicha yoziladi:

$$H_2O_2 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

4- misol. $KJ + H_2O_2 \rightarrow J_2 + KOH$

$$2J^- - 2e \rightarrow J_2 \qquad 1$$

$$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^- \qquad 1$$

5-misol. $NaCrO_2 + H_2O_2 + NaOH = Na_2CrO_4 + H_2O$

$$CrO_2^- + 4OH^- - 3e \rightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O \qquad 2$$

$$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^- \qquad 3$$

$$2CrO_2^- + 2OH^- + 3H_2O_2 = 2CrO_4^{2-} + 4H_2O$$

$$2NaCrO_2 + 3H_2O_2 + 2NaOH = 2Na_2CrO_4 + 4H_2O$$

Vodorod peroksidi kuchli oksidlovchilar bilan ($KMnO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$ va boshqalar) bilan qaytaruvchi bo'lib reaksiyaga kirishadi va oksidlanadi.

6-misol. $H_2O_2 + MnO_4^- + H^+ \rightarrow O_2 + Mn^{2+}$.....

$$H_2O_2 - 2e \rightarrow O_2 + 2H^+ \qquad 5$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad 2$$

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5O_2 + 2MnSO_4 + H_2SO_4 + 8H_2O$$

7-misol. $H_2O_2 + [Fe(CN)_6]^{3-} + OH^- = O_2 + [Fe(CN)_6]^{4-} + ...$

$$H_2O_2 + 2OH^- - 2e \rightarrow O_2 + 2H_2O \qquad 1$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + 1e \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} \qquad 2$$

$$H_2O_2 + 2OH^- + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = O_2 + 2H_2O + 2[Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$H_2O_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH = O_2 + 2K_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O$$

13.4. Oksidlovchi va qaytaruvchining ekvivalenti

Oksidlovchi va qaytaruvchilar doim ekvivalent miqdorda reaksiyaga kirishadi.

Oksidlovchi yoki qaytaruvchining ekvivalenti deb, ularning 1 mol elektronlariga mos keladigan miqdorga aytiladi.

Oksidlovchining ekvivalentini topish uchun uning molekular massasini shu reaksiyada oksidlovchi qabul qilgan elektronlar soniga bo'lish kerak.

Qaytaruvchining ekvivalentini topish uchun uning molekular massasini shu reaksiyada qaytaruvchi bergan elektronlar soniga bo'lish kerak.

Misol. $Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+H^+ \rightarrow Fe^{3+}+Cr^{3+}+.....$ 6

$Fe^{2+}-e \rightarrow Fe^{3+}$ 1

$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e \rightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$

$6Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+}+2Cr^{3+}+7H_2O$

Molekular holda yozilsa:

$6FeSO_4+K_2Cr_2O_7+7H_2SO_4=3Fe_2(SO_4)_3+Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+7H_2O$

Oksidlovchining ekvivalenti : $E(K_2Cr_2O_7)=M/6=296/6=49$ g/mol

Qaytaruvchining ekvivalenti : $E(FeSO_4)=M/1=152$ g/mol.

Umumiy holda E= M/n M-oksidlovchining yoki qaytaruvchining molekular massasi; n-oksidlovchi yoki qaytaruvchi molekulasidagi atom yoki ionlarning qabul qilgan yoki bergan elektronlar soni.

13.5. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari potensiallari

Reaksiya uchun olingan oksidlovchi va qaytaruvchi orasida reaksiya ketishi yoki ketmasligini bilish uchun ularning normal oksidlanish-qaytarilish potensiallarini bilish kerak. Ularning qiymati jadvallarda (13.1-jadval) keltirilgan.

Normal elektrod potensiali qancha kichik bo'lsa, metall shuncha aktiv bo'lib, osonlik bilan oksidlanadi, tuzlaridan qiyinlik bilan qaytariladi. Har bir metall normal elektrod potensiali o'zinikidan yuqori bo'lgan barcha metallarni ularning tuzlaridan siqib chiqaradi.

Nernst tenglamasi[22]. Jarayonning o'z-o'zidan borish yo'nalishini bilish uchun reagentlar tarkibi asosida $\varphi_{oks/red}$ qiymatini hisoblash kerak. $\varphi_{oks/red}$qiymatini hisoblashda quyidagi tenglama ishlatiladi:

---

[22] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-237-239 b.

$$\varphi_{oks/red}=\varphi^{o}_{oks/red}+RT\ln C_{Me^{n+}}$$

$\varphi_{oks/red}$ oksidlanish-qaytarilish elektrodining potensiali; $\varphi^{o}_{oks/red}$ – shu elektrodning standart potensiali(metall o'z ionlari konsentratsiyasi 1 ga teng eritmaga tushurilgan). Ikkita elektroddan galvanik zanjir yasaladi. Elektrod potensiallari farqi elekrokimyoviy zanjirning elektr yurituvchi kuchiga teng:

$$Cu\,|^{+}\,CuSO_4\,|\,KCl\,|\,ZnSO_4\,|^{-}\,Zn \qquad E=\varphi_{Cu}-\varphi_{Zn}$$

$$\varphi_{Cu} \qquad\qquad \varphi_{Zn}$$

298 K da standart oksidlanish-qaytarilish (elektrod) potensiallari

13.1-jadval

Elektroddagi yarim reaksiya	$\varphi_{oks/red}$, V	Elektroddagi yarim reaksiya	$\varphi_{oks/red}$, V
$Li^{+}+e\rightarrow Li^{o}$	-3,05	$F_2-2e\rightarrow 2F^{-}$	+2,87
$K^{+}+e\rightarrow K^{o}$	-2,92	$H_2O_2+2H^{+}+2e\rightarrow 2H_2O$	+1,78
$Ba^{2+}+2e\rightarrow Ba^{o}$	-2,90	$PbO_2+4H^{+}+SO_4^{2-}+2e\rightarrow$	
$Ca^{2+}+2e\rightarrow Ca^{o}$	-2,76	$\rightarrow PbSO_4+2H_2O$	+1,69
$Na^{+}+e\rightarrow Na^{o}$	-2,71	$MnO_4^{-}+4H^{+}+3e\rightarrow MnO_2+2H_2O$	+1,68
$La^{3+}+3e\rightarrow La^{o}$	-2,37	$MnO_4^{-}+8H^{+}+5e\rightarrow MnO_2+2H_2O$	+1,51
$Mg^{2+}+2e\rightarrow Mg^{o}$	-2,37	$PbO_2+4H^{+}+2e\rightarrow Pb^{2+}+2H_2O$	+1,46
$H_2+2e\rightarrow 2H^{-}$	-2,23	$Ge^{4+}+e\rightarrow Ge^{3+}$	+1,44
$Al^{3+}+3e\rightarrow Al^{o}$	-1,71	$Cl_2+2e\rightarrow 2Cl^{-}$	+1,36
$Mn^{2+}+2e\rightarrow Mn^{o}$	-1,03	$Cr_2O_7^{2-}+14H^{+}+6e\rightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$	+1,33
$Zn^{2+}+2e\rightarrow Zn^{o}$	-1,71	$O_2+4H^{+}+4e\rightarrow 2H_2O$	+1,23
$Fe^{2+}+2e\rightarrow Fe^{o}$	-0,76	$Br_2(s)+2e\rightarrow 2Br^{-}$	+1,21
$Cr^{3+}+e\rightarrow Cr^{2+}$	-0,41	$[AuCl_4^{-}]+3e\rightarrow Au+4Cl^{-}$	+1,09
$Co^{2+}+2e\rightarrow Co^{o}$	-0,41	$NO_3^{-}+4H^{+}+3e\rightarrow NO+2H_2O$	+0,99
$PbSO_4+2e\rightarrow Pb+SO_4^{2-}$	-0,40	$2Hg^{2+}+2e\rightarrow Hg^{o}_2$	+0,96
$Ni^{2+}+2e\rightarrow Ni^{o}$	-0,35	$Ag^{+}+e\rightarrow Ag^{o}$	+0,91
$Sn^{2+}+2e\rightarrow Sn^{o}$	-0,23	$Hg_2^{2+}+2e\rightarrow 2Hg^{o}$	+0,80
$Pb^{2+}+2e\rightarrow Pb^{o}$	-0,14	$Fe^{3+}+e\rightarrow Fe^{2+}$	+0,80
$2H^{-}+2e\rightarrow H_2^{o}$	-0,13	$0_2+2H^{+}+2e\rightarrow H_2O_2$	+0,77
$SO_4^{2-}+4H^{+}+2e\rightarrow$	0,00	$MnO_4^{-}+2H_2O+3e\rightarrow MnO_2+4OH^{-}$	+0,68
$H_2SO_3+H_2O$	0,20	$MnO_4^{-}+e^{-}\rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,59
$Hg_2Cl_2+2e^{-}\rightarrow 2Hg+2Cl^{-}$	+0,27	$0_2+2H_20+4e\rightarrow 4OH^{-}$	+0,34
$Cu^{2+}+2e^{-}\rightarrow Cu^{o}$	+0,34		+0,40
$I_2+2e\rightarrow 2I^{-}$	+0,56		

Elektr yurituvchi kuch E elektrokimyoviy zanjirda bajarish mumkin bo'lgan eng katta foydali ishning o'lchovi bo'ladi. Ayni kimyoviy zanjirda quyidagi reaksiya amalga oshganligi uchun:

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu \qquad \mathrm{Re}d + Ox = Ox + \mathrm{Re}d$$

Ushbu kimyoviy jarayonda muvozanat konstantasi (K) quyidagicha aniqlanadi:

$$aOx_A + bRed_B = cRe_C + dOx_D, \qquad K = \frac{[\mathrm{Re}\,d_C]^c \cdot [Ox_D]^d}{[Ox_A]^a \cdot [\mathrm{Re}\,d_B]^b}$$

Kimyoviy zanjirning elektr yurituvchi kuchi ma'lum bo'lsa, kimyoviy reaksiyaning erkin Gibbs(ΔG) energiyasini hisoblasa bo'ladi:

$$-\Delta G = nFE$$

n-oksidlanish jarayonida ishtirok etgan elektronlar soni; F-Faradey soni, E-elektrokimyoviy zanjirning elektr yurituvchi kuchi. Agar reaksiyada $\Delta G < 0$ bo'lsa, jarayon o'z-o'zicha boradi. Bunda potensial

$$E = -\Delta G_r / nF \quad \text{v} \quad E^\circ = -\Delta G^\circ_r / nF,$$

bu esa Nernst tenglamasiga olib keladi: $E = Eo - \frac{RT}{nF} \ln K$

Agar reaksiya shu sharoitda o'z-o'zicha borsa $E > 0$, bunda $\Delta G^\circ_r < 0$. Muvozanat holatida $E = 0$ va $Q - K$, tenglama juda muhim bo'lib, ayni haroratda muvozanat konstantasi bilan standart potensialni bog'laydi:

$$\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT}$$

Galvanik elementlarda ham oksidlanish - qaytarilish jarayonlari ketganligi sababli ularning elektr yurituvchi kuchini normal elektrod potensiallarini farqidan topish mumkin.

Misol. **$Zn - 2e = Zn^{2+}$ $\quad Cu^{2+} + 2e = Cu$**

$E_{Zn/Zn^{2+}} = -0.763$ v ; $E_{Cu/Cu^{2+}} = +0,337$ v

Unda shu oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi uchun tuzilgan zanjir elektr yurituvchi kuchi (13.1-rasm):

$E_{Cu/Cu^{2+}} - E_{Zn/Zn^{2+}} = 0.337 - (-0.763) = 1.1$ v

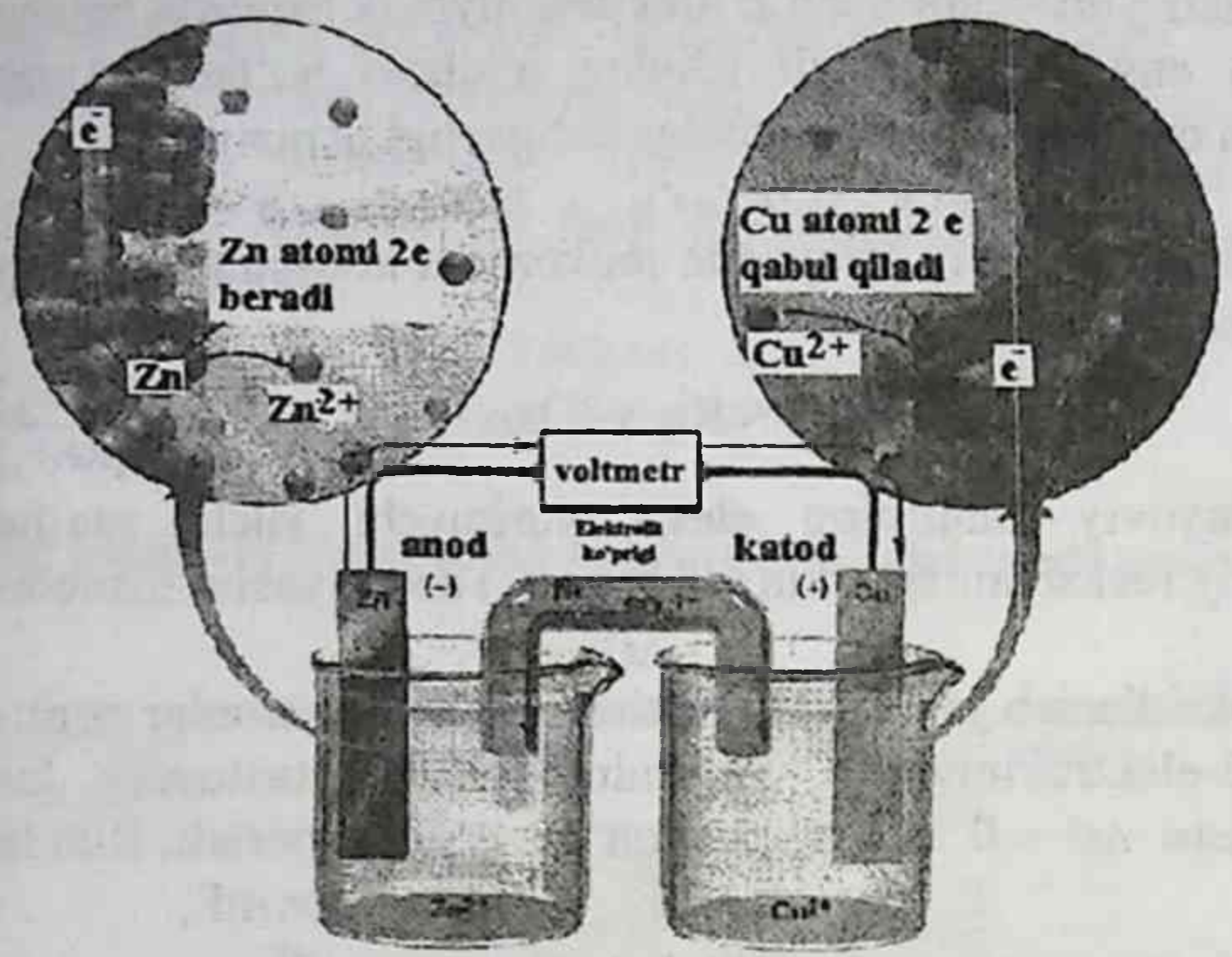
Agar **$2\,FeCl_3 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4$** reaksiyasi olinsa

$E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = +0,77$ v $\quad E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0,15$ v

Bu qiymatlarga ko'ra Sn^{4+}/Sn^{2+} jufti qaytaruvchi, Fe^{2+}/Fe^{3+} jufti esa oksidlovchi bo'la oladi. Oksidlovchining standart elektrod potensiali qaytaruvchinikidan katta shuning uchun bu reaksiya chapdan o'ngga bora oladi.

Agar **$2NaCl + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + Cl_2 + Na_2SO_4$**

Reaksiyaning ion tenglamasi:



13.1- rasm[23]. Rux va mis elektrodlaridan iborat galvanik zanjirning tuzilishi.

$$2Cl^- + Fe^{3+} = Cl_2 + Fe^{2+}$$

$2Cl^-/Cl_2$ jufti **uchun E= +1,36 v; Fe^{3+}/Fe^{2+}** jufti uchun **E= +0,77 v;**

Oksidlovchining standart elektrod potensiali qaytaruvchinikidan kichik shuning uchun bu reaksiya to'g'ri yo'nalish bo'yicha bormaydi. $2Cl^-/Cl_2$ jufti oksidlovchi , Fe^{3+}/Fe^{2+}jufti esa qaytaruvchi bo'la oladi. Demak, reaksiya bu yerda teskari tarafga boradi. Elektronlar elektrod potensiyali kichik metalldan potensiali katta metallga o'tadi. Bir qancha elektrodlarning 298 K da standart oksidlanish-qaytarilish(elektrod) potensiallari qiymati 13.1-jadvalda berilgan.

13.6. Potensiallar qiymatini diagrammalar shaklida ko'rsatish[24]

Bir element bir necha oksidlanish darajasiga ega bo'lsa, bu zarrachalarning nisbatan termodinamik barqarorligi diagrammalar shaklida ko'rsatish ancha foydali. Bunday diagrammalardan ikki xili ko'p ishlatiladi. Latimer diagrammasi ayni element uchun miqdoriy qiymatlarni ifodalashda zarur. Frost diagrammasi bo'lsa turlicha

---

[23] Silberberg Martin S., Prinsciples of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed. Piblished Mc Graw Hill, New York, 2013. P.694.

[24] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins, T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 65-83.

oksidlanish darajasiga ega elementlar uchun zarrachalar barqarorligini nisbiy baholashda ishlatiladi.

Latimer diagrammasi. Latimer diagrammasida elementning turli oksidlanish darajasida unung standart potensiallarini qiymatini (voltlarda) bog'laydi. Eng yuqori oksidlanish darajasiga ega zarracha chapda joylashgan. Diagrammada chapdan o'ngga qarab elementning oksidlanish darajasi sekin-asta kamayadi. Latimer diagrammasi ancha ma'lumotlarni o'zida to'playdi va ularni elementlar oksidlanish darajasi bilan bog'laydi.

Masalan xlor uchun kislotali muhitda Latimer diagrammasi ko'rinishi quyidagicha :

$$\underset{+7}{ClO_4^-} \xrightarrow{+1,20} \underset{+5}{ClO_3^-} \xrightarrow{1,18} \underset{+3}{HClO_2} \xrightarrow{+1,65} \underset{+1}{HClO} \xrightarrow{+1,63} \underset{0}{Cl_2} \xrightarrow{+1,36} \underset{-1}{Cl^-}$$

Bu misolda oksidlanish darajasi pastga yozib qo'yilgan:

$$ClO_4^-(aq) + 2H^+(aq) + 2e \rightarrow ClO_3^-(aq) + H_2O(s) \qquad E^\circ = +1,20V$$

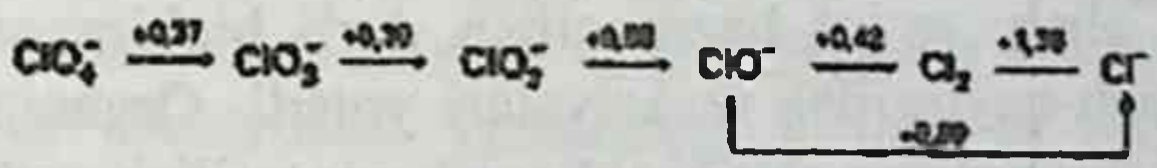
Bu yozuv: $\xrightarrow{+1,63V}$

$$HClO \rightarrow Cl_2$$

Quyidagi reaksiya amalga oshayotganligini bildiradi

$$HClO(aq) + 2H^+ + 2e \rightarrow Cl_2(g) + 2H_2O(s) \qquad E^0 = +1,63V$$

Bu misol, Latimer diagrammasida mos yarim reaksiyalarga kislotali muhitda mavjud zarrachalardan (H^+ va H_2) o'tishni ko'rsatadi. Reaksiyalar tenglashtirilib kerakli elektronlar qo'shiladi. Bu juftning standart holatida pH=0. Latimer diagrammasida ishqoriy muhitda (pH=14) qo'llash uchun quyidagi jarayonlar amalga oshadi:



Shuni ta'kdlash kerakki, Cl_2/Cl^- jufti uchun kislotali muhitda ham potensial qiymati bir xil bolaveradi, chunki reaksiyada protonlar ishtirok etmaydi. Ishqoriy muhitda eng asosiy zarrachalar OH^- va H_20 bo'lgani uchun ular yarim reaksiyalarda ishtirok etadi. Misol uchun ClO^-/Cl_2 juftini yarim reaksiyasini misol sifatida ko'raylik:

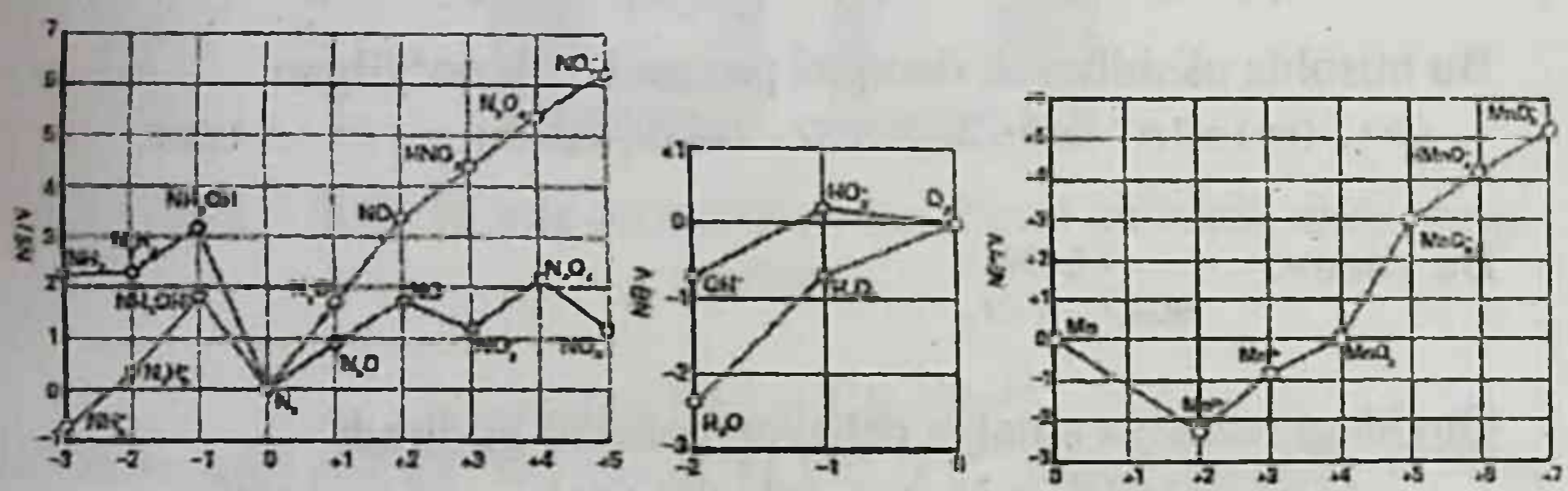
$$2ClO^-(aq) + 2H_2O(ж.) + 2e^- \rightarrow Cl_2(г.) + 4OH^-(aq) \qquad E^\circ = +0,42\ B$$

Bu reaksiya uchun standart holat pOH= 0, shu holatda pH= 14.

Latimer diagrammasi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari standart potensiallarini sxemalar tarzida ifodalaydi: chapdan o'ngga o'tgan sari

oksidlanish darajasi kamayadi, E^o potensiallari qiymati shu juftga kiradigan zarrachalarning tagiga yoziladi.

Frost diagrammasi. Bu diagramma turli birikmalarni oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida birikmalarni barqaror holatlarini topish imkoniyatini beradi. Ayniqsa oksidlanish-qaytarilish--reaksiyalarida disproporsialanish reaksiyalarida ishtirok etishini oldindan aytish mumkin. 13.2-rasmga ko'ra azot birikmalari ichida eng barqaror holatlar erkin azot, NH_4^+ va NO_3^- holatlaridir. Qolgan holatlarda o'z-o'zidan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ko'p ketadi. Kislorod birikmalarida esa, suv, vodorod peroksid holati ancha barqaror. Lekin vodorod peroksid ham juda oson o'zgarishga uchraydi. Turli marganes birikmalari ichida eng barqaror holatda Mn^{2+} ionlarining mavjud bo'lishi ko'rinib turibdi.



13.2-rasm. Frost diagrammasi bo'yicha azot, kislorod va marganes birikmalarini baholanishi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining ahamiyati. Tirik organizmdagi barcha reaksiyalar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan iboratdir. Nafas olish, ovqat hazm qilish, turli biokimyoviy sintezlar asosida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yotadi. Organizmda mikroelementlar yetishmasligi ana shu oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo'nalishida o'zgarishlar ro'y berishi bilan bog'langan.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari klinik analizda ishlatiladigan qondagi kalsiyni aniqlash, siydik kislotasi, katalaza va peroksidaza fermentlari, xlor, xlorli ohak, ichimlik suvlardagi qoldiq xlorni aniqlash va oksidimetriya usullarida qo'llaniladi.

Elektrodlar potensiali va galvanik ekementlar tuzish orqali kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantasi, kuchsiz kislotalarning dissotsilanish konstantasi, ionlarning aktivlik koeffitsiyentini va eritmalar pH ini aniqlash mumkin.

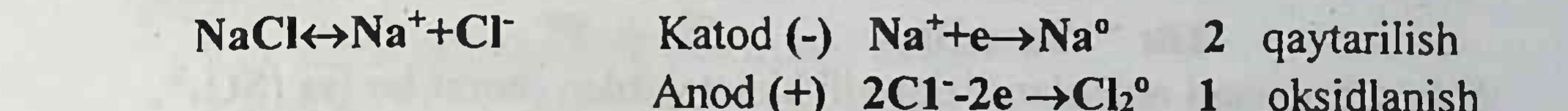
13.7. Elektroliz

Elektroliz jarayoni. Elektr toki ta'sirida suyuqlanma yoki eritmada ketadigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari elektroliz deb ataladi.

Elektoliz jarayoni syuqlanma yoki eritmada amalga oshadi.

Suyuqlanmalar elektrolizi. Elektoliz jarayonini belgilaydigan ko'rsatkichlardan biri elektrodlardir. Agar tuzlarning suyuqlanmasiga biror inert modda, masalan, grafit, ko'mir yoki platina elektrod tushirilgan bo'lsa, shu suyuqlanmada oksidlanish - qaytarilish reaksiyasi sodir bo'ladi.

Suyuqlanmada ham Na^+ va Cl^- ionlari hosil bo'lgani uchun katodda kationlar qaytarilsa, anodda anionlar oksidlanadi.

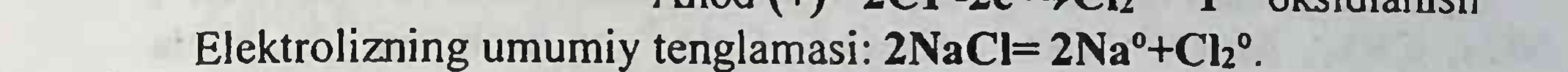


$NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$ Katod (-) $Na^+ + e \rightarrow Na^o$ 2 qaytarilish

Anod (+) $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2^o$ 1 oksidlanish

Elektrolizning umumiy tenglamasi: $2NaCl = 2Na^o + Cl_2^o$.

Agar elektroliz jarayonida ishqorlar suyuqlanmasi ishtirok etsa:

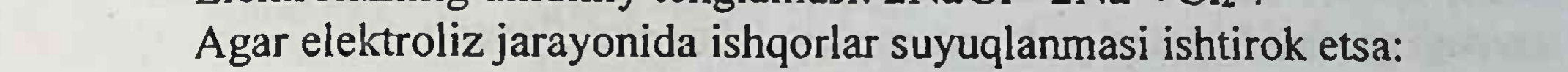


$KOH \leftrightarrow K^+ + OH^-$ Katod (-) $K^+ + e \rightarrow K^o$

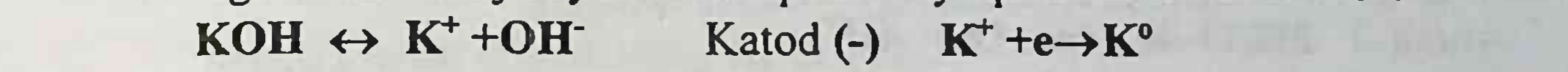
Anod (+) $4OH^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$

Elektrolizning umumiy tenglamasi: $4\ KOH = 4K^o + O_2^o + 2H_2O$.

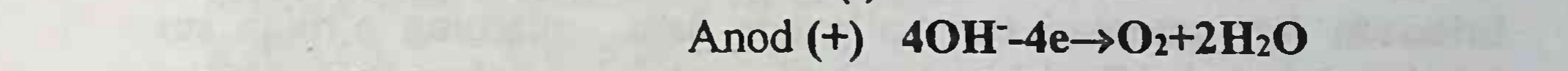
Suyuqlanmalar elektrolizi natijasida juda faol bo'lgan metallarni va metallmaslarni olish mumkin bo'ladi. Suyuqlanmalar elektrolizida ishqoriy va ishqoriy yer metallari, aluminiy, ftor, xlor olinadi. Bu moddalarning birikmalari faqat yuqori haroratdagina elektrolizga uchraydi:



$2NaF = 2\ Na^0 + F_2^o$ $2KI = 2K^o + I_2$ $2\ NaBr = 2Na^o + Br_2$



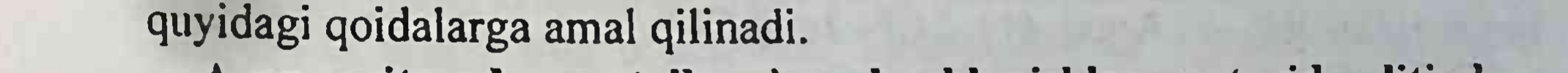
$2NaH = 2\ Na^o + H_2$ $Na_2S = 2Na^o + S^o$ $2Al_2O_3 = 4Al^o + 3O_2$



$4NaOH = 4Na^o + O_2^o + 2H_2O$ $2\ Ca(OH)_2 = 2Ca^o + O_2 + 2H_2O$

Eritmalar elektrolizi. Tuzlarning, kislota va asoslarning suvdagi eritmalari elektrolizida suv molekulalari ham ishtirok etganligi uchun bu jarayon ancha murakkabroq bo'ladi. Agar elektrolizda inert elektrodlar (ko'mir, grafit va platina) ishlatilsa katodda boradigan jarayonlar uchun quyidagi qoidalarga amal qilinadi.

Agar eritmada metallarning kuchlanishlar qatorida litiydan aluminiygacha bo'lgan metallarning kationlari turgan bo'lsa katodda metall ionlari o'rniga suvdagi vodorod ionlari qaytariladi:



Katod(-) $2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$ yozilishi mumkin.

Agar eritmada metallarning kuchlanishlar qatorida aluminiy va vodorod orasida joylashgan metallarning kationlari bor bo'lsa, u

holda bir paytni o'zida ham metall ham vodorod kationlarining qaytarilishi kuzatiladi:

Katod(-) $Zn^{2+}+2H_2O+4e \rightarrow Zn^0+H_2+2OH^-$

Agar eritmada metallarning kuchlanishlar qatorida vodoroddan keyin turgan metallar kationlari (Cu, Ag, Hg, Au, Pt) bo'lsa, eritmada faqat shu metall kationlarining o'zi qaytariladi.

Eritmalar elektrolizi anodning qanday moddadan tayyorlanganligiga bog'liq. Agar anod inert hisoblansa, u erimaydi. Bunday elektrod sifatida ko'mir, grafit, platina olinishi mumkin. Anoddagi jarayonlar anionlari kislorodsiz kislotalardan iborat bo'lgan anionlar uchun shu ionlarning oksidlanishi hisobiga amalga oshadi. Bunday ionlar qatoriga Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}(ftor anionidan tashqari) ionlari kiradi:

Anod(+) $2I^- -2e \rightarrow I_2$ $2Cl- 2e \rightarrow Cl_2$

$2Br^- -2e \rightarrow Br_2$ $S^{2-} \rightarrow S^0$

Agar eritmadagi anionlar kislorodli kislotalardan iborat bo'lsa (SO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-, MnO_4^{2-}, CO_3^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} va boshqalar) bu holda suvdagi giroksid ionlari yoki suv molekulalari oksidlanadi:

Anod(-) $2H_2O-4e$ $4e \rightarrow O_2+ 4H^+$

Eritmada ftor anionlari bor bo'lganda ham, ularning o'rniga suv molekulalarining oksidlanishi kuzatiladi va shuning uchun ham suvdagi eritmalardan erkin ftor ajratib olib bo'lmaydi.

Elektroliz jarayonida eriydigan elektrod ishlatilgan bo'lsa, bunday elektrodlar qatoriga mis, kumush, rux, kadmiy, nikel, xrom olinganida, ana shu anod sifatida olingan metallarning oksidlanishi, ya'ni anod metallining erishi kuzatiladi:

Anod(+) $Zn^0 -2e \rightarrow Zn^{2+}$

Eritmalarda elektroliz jarayoniga misollar keltiramiz. Masalan, osh tuzining suvdagi eritmasini olaylik. Osh tuzining eritmasi elektroliz qilinsa katodda vodorod gazi, anodda xlor gazi ajralib chiqadi, eritmada esa natriy gidroksid qoladi.

$NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$ Katod (-) $2H_2O+2e \rightarrow H_2^0+2OH^-$ qaytarilish

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ Anod (+) $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2^0$ oksidlanish

Elektrolizning umumiy tenglamasi:

$$2NaCl+2H_2O=H_2+Cl_2+2NaOH$$

Agar $FeCl_2$ ning suvdagi eritmasi elektrolizi olinsa:

$FeCl_2 \leftrightarrow Fe^{2+}+2Cl^-$ Katod (-) $Fe^{2+}+2e \rightarrow Fe^0$ qaytarilish

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ $2H_2O -4e \rightarrow O_2 +4H^+$ qaytarilish

Anod (+) $2Cl^- -2e \rightarrow Cl_2^0$ oksidlanish

$$2FeCl_2+2H_2O=Fe^o+H_2^o+2Cl_2^o+Fe(OH)_2$$

Agar elektroliz mis(II) xlorodning suvdagi eritmasida amalga oshirilsa, eritma elektrolizi xuddi suyuqlanmaga o'xshab ketadi, ham Cu va ham Cl_2 ajraladi:

$CuCl_2 \leftrightarrow Cu^{2+}+2Cl^-$ Katod (-) $Cu^{2+}+2e \rightarrow Cu^o$ qaytarilish

$H_2O \leftrightarrow H^++OH^-$ Anod (+) $2Cl^- -2e \rightarrow Cl_2^o$ oksidlanish

$$CuCl_2=Cu^o+Cl_2^o$$

Na_2SO_4, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$,H_2SO_4, KOH, NaOH kabi moddalarning suvdagi eritmalari elektroliz qilinsa faqat suv parchalanib, vodorod va kislorod gaz holda ajralib chiqadi. Bu moddalarning o'zi esa eritmada saqlanib qoladi, ular eritmaning elektr o'tkazuvchanligini oshirib elektroliz jarayonini tezlashtiradi va eritmaning konsentratsiyasi ortishi kuzatiladi.

Rux sulfat eritmasining elektrolizi tenglamasi:

Katod (-) $Zn^{2+}+2H_2O+4e \rightarrow H_2+Zn^o+2OH^-$

Anod (+) $2H_2O -4e \rightarrow O_2+4H^+$

$$ZnSO_4+2H_2O= H_2+Zn+O_2+H_2SO_4$$

Mis(II) sulfat eritmasining elektrolizi:

Katod (-) $Cu^{2+}+2e \rightarrow Cu^o$

Anod (+) $2H_2O -4e \rightarrow O_2+4H^+$

$$2CuSO_4+2H_2O=2Cu+O_2+2H_2SO_4$$

Elektrolizning miqdoriy qonunlari. Elektrolizning miqdoriy qonunlari M.Faradey formulalarida o'z ifodasini topgan.

Faradeyning I qonuni. Elektroliz natijasida elektrodda ajralib chiqqan moddalar massasi eklektrolit eritmasi orqali o'tgan elektr tokining miqdoriga to'g'ri proporsionaldir:

$$m=k*Q$$

m–elektrolizda ajralib chiqqan moddaning massasi; Q– tokning miqdori; k– proporsionallik koeffitsiyenti bo'lib, moddaning kimyoviy ekvivalenti deyiladi.

Faradeyning II qonuni. Agar turli elektrolit eritmalaridan bir xil miqdorda elektr toki o'tkazilsa, elektrodlarda ajralib chiqadigan moddalarning miqdori ularning kimyoviy ekvivalentiga to'g'ri proporsional bo'ladi: $m=I*E*t/F$

M–elektrolizda ajralgan modda miqdori, g; I– amperlarda o'lchangan tok kuchi; E– elektrolizda ajralgan moddaning kimyoviy ekvivalenti.

$$E=A/v.$$

Kimyoviy ekvivalent element atom massasini valentlikka bo'lgan nisbati orqali topiladi.

F– faradey soni bo'lib, uning son qiymati 96500 Kl ga teng.

Har qanday moddaning bir ekvivalent miqdorini olish uchun eritma va suyuqlanmadan bir xil miqdorda elektr miqdorini, ya'ni 96500 Kl elektr miqdorini o'tkazish kerak.

Elektrolizning amaliy ahamiyati. Elektroliz jarayoni **Na, K, Ca, Ba, Mg, Al** kabi anchagina aktiv metallarni olishning usullaridan biri hisoblanadi. Metallmaslarning eng faoli bo'lgan ftor faqat ftoridlarning suyuqlanmalarini elektroliz qilib olinadi.

Elektroliz metallarning yuzalarini metallar qatlami bilan qoplashda ham keng qo'llaniladi. Bunda metallarning yuzasiga **Ni, Cr, Ag, Cu** qoplanadi.

Metallar yuzasini ko'rinishi chiroyli bo'lgan va himoya metall qatlamlari bilan qoplash galvanostegiya deyiladi. Metallar yuzasini shu tariqa xromlash, qalaylash, nikellash va mislash mumkin.

Tipografik, fotonusxalar olish maqsadida qavariq yuzalardan qoplamalar olish va ularni keyinchalik ko'paytirish galvanoplastika deyiladi.

13.8. Metallar korroziyasi

Metallar va ular qotishmalarining tashqi muhit ta'sirida o'z-o'zidan yemirilishi korroziya deb ataladi. Korroziyani ikki qismga bo'lish mumkin: kimyoviy va elektrokimyoviy korroziya.

Kimyoviy korroziya metallar va ular qotishmalarining sirtqi qavati havodagi turli gazlar (kislorod, vodorod sulfid, sulfid angidrid, azot oksidlari va boshqalar) ta'sirida yemirilishi tushuniladi. Bu jarayonda metallarning agressiv muhit ta'sirida oksidlari, sulfidlari va boshqa birikmalari hosil bo'lishi kuzatiladi.

Korroziya tufayli kumush o'zini yaltiroqligini yo'qotadi, temir zanglaydi, rux, qalay, zanglamaydigan po'lat xiralanib qoladi. Lekin metallarning aktivlik qatorida eng oxirida joylashgan oltin va platina atmosfera ta'siridan korroziyaga uchramaydi.

Namlik va havo kislorodi ta'sirida elektrokimyoviy korroziyasi yuzaga keladi. Ba'zi metallar o'z sirtida oksid pardasi hosil qilish xossasiga ega, shuning uchun aluminiy, rux, xrom, berilliy, nikel, magniy kabi metallar korroziyaga chidamlidir.

Temir va uning qotishmalari korroziyaga chidamsiz hisoblanadi. Korroziya jarayonida oksidlovchi kislorod bo'lgani uchun quyidagi jarayon sodir bo'ladi:

$$2Fe+O_2+2H_2O= 2Fe(OH)_2 \downarrow$$

Temir(II) gidroksid havo kislorodi va namlik ta'sirida yana oksidlanib $Fe(OH)_3$ ga aylanadi:

$$4Fe(OH)_2+2H_2O+O_2=4Fe(OH)_3$$

Agar bu jarayon agressiv muhit (CO_2, SO_2, NO_2) ishtirokida amalga oshsa, korroziya yanada tezlashadi.

Agar ikkita metall bir-biriga ulangan holatda korroziyaga uchratilsa, bu metallarning eng faoli birinchi navbatda korroziyaga uchrashi aniqlangan:

$$Zn+2HCl=ZnCl_2+H_2$$

Ruxning kislotada erishi kuzatiladi. Shu jarayon rux metalli bilan tutashtirilgan mis ishtirokida amalga oshirilsa, rux metallining korroziyalanishi yanada kuchayadi. Bu yerda elektrokimyoviy korroziyalanish yuzaga kelib, bir metall musbat, ikkinchisi manfiy zaryadlanib qoladi.

Korroziyaga qarshi kurash. Metallar sirtini himoya qatlamlari bilan o'raladi. Metallar sirtiga lak, bo'yoq, emal bilan qoplanadi. Metallarning sirtiga havo va boshqa agressiv muhitni ta'siri kamayib korroziya sekinlashadi.

Metallarning yuzasi boshqa metallar bilan (**Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Cu, Ag, Au** va boshqalar) qoplanadi. Metallarning yupqa pardasi ichkaridagi metallni keyingi oksidlanishdan saqlaydi.

Metallardan yasaladigan asbob va mexanizmlar metallning o'zidan emas, balki korroziyaga chidamli qotishmalardan yasaladi. Bunday qotishmalar juda ko'p. Ruxlangan, qalaylangan, xromlangan qotishmalar korroziyaga chidamli va xossalari toza metallardan ustun turadi.

Metallarni korroziyadan saqlash uchun elektrokimyoviy himoya usullaridan foydalaniladi. Metall buyumlarga faolligi yuqori bo'lgan boshqa metalldan tutqich (zaklyopka) ulab qo'yiladi. Bunda agar faol metall yemirilib tugamaguncha asosiy metall korroziyaga uchramaydi. Dengizdagi kemalar, yer osti quvurlari, gaz o'tadigan quvurlar korroziyasini sekinlashtirish uchun protektor himoya ishlatiladi. Bunday sharoitda ko'pincha po'lat quvurlarni himoyalsh uchun aktiv metall (masalan, rux) ishlatiladi. Protektor sifatida magniy, rux, aluminiy qotishmalari ham qo'llanilsa yaxshi natijalar olingan. Protektor yemirilib ketsa, unga yangisi ulab qo'yiladi. Kemalarni korroziyalanishdan saqlash uchun ular mis bilan qoplanadi. Misli qoplamaga protektor(**Zn, Fe, Mg**) ulab qo'yilsa, kema korpusini korroziyalanishi sekinlashadi.

Metallar saqlanadigan muhitga korroziyani sekinlashtiruvchi moddalar – ingibitorlar qo'shib qo'yiladi. Ingibitorlar organik moddalar,

nitrit, xromat, silikat, fosfat kislota tuzlarining samaradorligi yuqoriligi ma'lum.

13-bobga tegishli savol va masalalar

1. Quyidagi birikmalarda oltingugurtning oksidlanish darajasini aniqlang: SO_2, H_2S, Na_2SO_3, CS_2, H_2SO_4, As_2S_3.

2. Quyidagi birikmalarda xrom va azotning oksidlanish darajalarini hisoblang:

K_2CrO_4, Cr_2O_3, $Fe(CrO_2J_2$, $K_2Cr_2O_7$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Na_3[Cr(OH)_6]$;

NH_3, N_2H_4, NH_2OH, N_2O, NO, HNO_2, NO_2, HNO_3.

3. Quyidagi reaksiyalarning qaysi birlari oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kiradi:

a) $Zn + H_2SO_{4(suyult)} = ZnSO_4 + H_2$

b) $Zn + 2H_2SO_{4(konts)} = ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

d) $Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$

e) $Fe_2O_3 + CO = CO_2 + 2FeO$

f) $Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$

g) $Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$.

Javobingizni asoslang va oksidlovchi va qaytaruvchilarni ko'rsating.

4. Quyidagi ion, molekula va atomlarning a) faqat oksidlovchi; b) faqat qaytaruvchi; d) ham oksidlovchi, ham qaytaruvchi bo'la oladiganlarni alohida–alohida ajratib yozing:

Mg, Cu^{2+}, Cu^{+}, C, CO_2, CO, SiH_4, NH_4, N_2H_4, P_2H_4, NO_2,
NO_2^-, NO, NO_3^-, AsO_3^{3-}, Sb^{3+}, Na_2BiO_3, Bi^{3+}, PbO_2,
Sn^{2+}, Sn, Sb^{3+}, SeO_2, S, H_2SO_4, SO_2, H_2SeO_4, Cr^{3+},
CrO_2^-, $[Cr(OH)_4]^-$, CrO_4^{-2}, $Cr_2O_7^{2-}$, $HClO$, Cl^-, BrO_3^-, JO_3^-,
J_2, J^-, O_2, O_2^{2-}, K_2O_4, Cl_2, F_2, ClO_3^-, MnO_2, MnO_4^-, MnO_4^{2-}, Fe^{3+},
Co^{3+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Ni^{3+}, FeO_4^{2-}, Pt^{4+}, Pd^{2+}, Rh^{3+}, Cu, Ni.

5. Quyidagi disproporsiyalanish reaksiyalarini elektron balans usulida tenglashtiring:

a) $HNO_2 \rightarrow HNO_3 + NO + H_2O$

b) $TiCl_3 \rightarrow TiCl_2 + TiCl_4$

d) $KOH + Cl_2 \rightarrow KCl + KClO + H_2O$

e) $KOH + Cl_2 \rightarrow KClO_3 + KCl + H_2O$

f) $Se + KOH \rightarrow K_2SeO_3 + K_2Se + H_2O$

g) $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$.

6. Quyidagi molekulalarning ichida boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini elektron balans usulida tenglashtiring.

a) $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + H_2O$
b) $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + H_2O$
d) $KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$
e) $Au_2O_3 \rightarrow Au + O_2$
f) $Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO + NO_2 + O_2$
g) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + N_2 + H_2O$

7. Quyidagi disproporsiyalanish va molekulaning ichida boradigan reaksiyalarni yarim reaksiyalar usulida tenglashtiring.

a) $K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow KMnO_4 + MnO_2 + KOH$
b) $P + KOH + H_2O \rightarrow PH_3 + KH_2PO_2$
d) $KMnO_4 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + O_2 + H_2O$
g) $HClO_3 \rightarrow ClO_2 + HClO_4$
e) $S + KOH \rightarrow K_2SO_3 + K_2S + H_2O$
f) $J_2 + KOH \rightarrow KJO_3 + KJ + H_2O$.

8. Quyidagi kislotali sharoitda boradigan reaksiyalarni yarim reaksiyalar usulida tenglashtiring.

a) $Mg + H_2SO_{4(kons)} \rightarrow MgSO_4 + H_2S + ...$
b) $Zn + H_2S0_{4(konts)} \rightarrow ZnSO_4 + S + ...$
d) $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + ...$
e) $Sn + HNO_3 \rightarrow SnO_2 + NO + ...$
f) $P + HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + NO_2 + ...$
g) $As + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + NO + ...$
h) $Bi + H_2SO_4 \rightarrow Bi_2(SO_4)_2 + SO_2 + ...$
i) $J_2 + HNO_3 \rightarrow HJO_3 + NO + ...$
j) $Se + HNO_3 \rightarrow H_2SeO_3 + NO + ...$
k) $As + H_2SO_4 \rightarrow As_2O_3 + SO_2 + ...$
l) $HCl + HClO_3 \rightarrow Cl_2 + ...$
m) $HgS + HClO_3 \rightarrow S + HgCl_2 + ...$
n) $KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + KNO_3 + ...$
o) $KBiO_3 + HCl \rightarrow BiCl_3 + Cl_2 + ...$
p) $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + ...$
q) $PbO_2 + KJ + HNO_3 \rightarrow J_2 + Pb(NO_3)_2 + ...$
r) $KNO_2 + K_2S + HCl \rightarrow NO + S + ...$

9. Quyidagi ishqoriy sharoitda boradigan reaksiyalarni yarim reaksiyalar usulida tenglashtiring.

a) $Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO_3 + ...$
b) $S + KOH \rightarrow K_2S + K_2SO_3 + ...$
d) $P + Ba(OH)_2 \rightarrow PH_3 + Ba(H_2PO_2)_2$
e) $Zn + KOH + H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] + H_2$

f) $KMnO_4 + KNO_2 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + ...$
g) $BiCl_3 + SnCl_2 + NaOH \rightarrow Bi + Na_2[Sn(OH)_4] + ...$
h) $NaFeO_2 + Cl_2 + NaOH \rightarrow Na_2FeO_4 + ...$
i) $Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO + ...$
j) $N_2H_4 + Zn + KOH \rightarrow NH_3 + K_2[Zn(OH)_4]$
k) $KBrO + MnCl_2 + KOH \rightarrow KBr + MnO_2 + ...$
l) $KMnO_4 + Na_2S_2O_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + ...$
m) $Zn + NaNO_3 + NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3$
n) $Zn + KNO_3 + KOH \rightarrow K_2ZnO_2 + KNO_2 + ...$
o) $ReO_2 + O_2 + NaOH \rightarrow Na_3ReO_5 + ...$
p) $KMnO_4 + Zn + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + K_2[Zn(OH)_4] + ...$
q) $Cr(OH)_3 + Br_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaBr + ...$
r) $As_2O_3 + J_2 + KOH \rightarrow KJ + K_3AsO_4 + H_2O$
s) $Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KBr + ...$
t) $Al + NaOH + H_2O \rightarrow Na_3[Al(OH)_6] + H_2$.

10. Quyidagi neytral sharoitda boradigan reaksiyalarni yarim reaksiyalar usulida tenglashtiring.

a) $K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + KMnO_4 + ...$
b) $Cl_2 + J_2 + H_2O \rightarrow HJO_3 + HCl$
d) $AsH_3 + NaClO + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + NaCl$
e) $Na_3AsO_3 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow Na_3AsO_4 + HNO_3 + Ag$
f) $SO_2 + TeO_2 + H_2O \rightarrow Te + H_2SO_4$
g) $KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + ...$
h) $KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow MnO_2 + Na_2SO_4 + ...$
i) $K_2Cr_2O_7 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow S + Cr(OH)_3 + NH_3 + ...$
j) $H_2S + Br_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + ...$
k) $Ca + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$
l) $SO_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow HBr + H_2SO_4$
m) $K_4[Fe(CN)_6] + Br_2 \rightarrow K_3[Fe(CN)_6] + KBr$
n) $F_2 + H_2O \rightarrow HF + O_2$
o) $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$
p) $Cl_2 + H_2S + H_2O \rightarrow HCl + H_2SO_4$
q) $Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3$
r) $KClO_4 + Ti_2(SO_4)_3 + H_2O \rightarrow KCl + TiOSO_4 + ...$
s) $KClO_3 + J_2 + H_2O \rightarrow HJO_3 + KCl$
t) $Fe_2(SO_4)_3 + AsH_3 \rightarrow As + FeSO_4 + H_2SO_4$

14-bob. KOORDINATSION BIRIKMALAR

Koordinatsion birikmalar markaziy atomdan va ligandlar tutgan murakkab birikmalardir. Ular eritmada kompleks kation yoki anion, ba'zan neytral molekulalar hosil qiladi. Koordinatsion birikmalar hosil bo'lishida ligandlar Luis kislotasi vazifasini, metall ionlari esa, Luis kislotalari vazifasini bajaradi. Kislota va asoslarning ta'sir mahsuloti koordinatsion birikmalardir.

Yangi kimyoviy bog' hosil qilmasdan yoki yangi elektron jufti yuzaga kelmasdan oddiy molekulalardan murakkab molekulalar hosil bo'lishi koordinatsion yoki kompleks birikmalarni yuzaga keltiradi.

Kimyo tarixida birinchi marta olingan kompleks birikma 1798-yil Tasser tomonidan olingan bo'lib, bu birikma $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ hisoblanadi.

Koordinatsion birikmalar ikkita polyar molekulalarning o'zaro ta'siridan hosil bo'lishi mumkin.

1. Ammik gaz, vodorod xlorid ham gaz, lekin hosil bo'lgan koordinatsion birikma ammoniy xlorid qattiq moddadir:

$$NH_3(g) + HCl(g) = [NH_4]Cl(q)$$

2. Kalsiy xlorid va ammiak ta'siridan hosil bo'lgan murakkab modda:

$$CaCl_2(q) + 8NH_3(g) = [Ca(NH_3)_8]Cl_2(q)$$

Kristall

Ba'zan koordinatsion birikmalar hosil bo'lishida keskin rang o'zgarishi sodir bo'lib, cho'kma eritmaga o'tadi:

$$CuCl_2(aq) + 2NH_4OH(aq) = Cu(OH)_2(q)\downarrow + 2NH_4Cl(aq)$$

Agar havorang cho'kmaga mo'l miqdorda NH_4OH qo'shsak, cho'kma eriydi va ko'kish- siyoh rangdagi eritma hosil bo'ladi:

$$Cu(OH)_2(q)\downarrow + 4NH_4OH(aq) = [Cu(NH_3)_4](OH)_2(q) + 4H_2O(s)$$

to'q ko'k rangli eritma

Ba'zan kompleks birikmalar hosil bo'lishida cho'kmalar eritmaga o'tadi:

$$Fe(CN)_2\downarrow + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$ sariq qon tuzi

$$Fe(CN)_3\downarrow + 3KCN = K_3[Fe(CN)_6]$$ qizil qon tuzi

3. Agar reaksiya sharoiti o'zgartirilsa ham koordinatsion birikmalar hosil bo'lib:

$$CrCl_3 + 6H_2O \longrightarrow [Cr(H_2O)_6]Cl_3$$

bu kompleks birikma **ko'k binafsha rangli.** Undan bir molekula suv ajralsa, **to'q yashil rangli** birikma:

$$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$$

yana bir mol suv ajralsa **och-yashil rangli** birikmaga aylanadi:

$$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$$

Ko'rinib turibdiki, sharoit o'zgarishi bilan koordinatsion birikmalarning molekular formulasi va xossalarida o'zgarish ro'y beradi. Shunday qilib, bir koordinatsion birikma ikkinchisiga o'tadi.

4. Suvsiz eritmalardagi almashinish reaksiyalari orqali kompleks birikmalar olish so'ngi paytlarda keng ko'lamda ishlatilmoqda. Odatda kompleks hosil qiluvchi metall ionlarining suvga moyilligi yuqori bo'ladi. Ligandlarda bo'lsa suvda eruvchanlik xossasi oz. Agar xrom (III) xloridga suvli eritmada etilendiamin (**En**) ta'sir ettirilsa, quyidagi birikma hosil bo'ladi:

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3(aq) + En\ (aq) = [Cr(H_2O)_3(OH)_3](q) \downarrow + 3EnHCl(aq)$$

siyoh rang **yashil rang**

Agar shu reaksiya suvsiz $CrCl_3$ va **En** orasida efirda olib borilsa, juda oson koordinatsion birikma hosil bo'lishi kuzatiladi:

$$CrCl_3 + 3\ En = [Cr(En)_3]\ Cl_3$$

sariq rangli

5. Erituvchilar ishtirokisiz koordinatsion birikmalar olish ham ko'p qo'llaniladi. Agar ligand suyuq bo'lsa va ko'p miqdorda olinsa, shu ligand erituvchi bo'lib xizmat qiladi. Masalan, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ shu usulda olinishi mumkin, lekin bu birikma ko'pincha suvli ammiak eritmasidan sintez qilinadi. Biroq $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ olish uchun suvli eritma yaramaydi, chunki bu holda $Cr(OH)_3$ hosil bo'lib qoladi.

6. Qattiq holatda bo'lgan koordinatsion birikmalarning termik parchalanishi orqali ham kompleks birikmalar olinadi. Ana shunday usulni qo'llash orqali 250°C da qizdirish orqali trans- $[PtA_2X_2]$ olinadi:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2(q) = trans[Pt(NH_3)_2Cl_2]\ (q) + 2NH_3(g)$$

oq sariq

7. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ham kooordinatsion birikmalar olish usullaridan biridir. Kobaltning (II) birikmalari kobalt (III) birikmalari olishda doim xomashyo hisoblanadi. Kobalt (II) akva komplekslari uning (III) valentli amminli koordinatsion birikmalarga o'tkaziladi:

$$4[Co(H_20)_6]Cl_2(aq) + 4NH_4Cl(aq) + 20NH_3(aq) + 0_2(g) = 4[Co(NH_3)_6]Cl_{3(aq)} + 26H_20\ (s)$$

och pushti jigar rangli

Bundan tashqari, kompleks birikmalar olishda katalizatorlar ishlatish, metall-ligand bog'ini uzmasdan kompleks birikmalar olish va sis- trans-izomerlar olish usullaridan ham foydalanish mumkin.

Koordinatsion birikmalar asoslar, kislotalar, tuzlar holatida bo'lishi mumkin. Ular ichida elektrolitmas moddalar ham bor.

Asoslar	Kislotalar	Tuzlar
$[Ag(NH_3)_2]OH$	$H[AuCl_4]$	$[Ni(NH_3)_4]SO_4$
$[Cu(NH_3)_2](OH)_2$	$H_2[SnF_6]$	$Na_3[AlF_6]$
$[Ni(NH_3)_4](OH)_2$	$H_2[PtCl_6]$	$K_3[Fe(CN)_6]$

Elektrolitmas moddalar: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Ni(CO)_4]$, $[Fe(CO)_5]$.

14.1. Verner nazariyasi

Koordinatsion birikmalarning tuzilishini 1893 - yilda shved olimi **Alfred Verner** o'zining koordinatsion nazariyasida tushuntirdi. Bu nazariyaga ko'ra:

1. Ko'pchlik elementlar asosiy valentliklaridan tashqari qo'shimcha valentliklarni ham namoyon etadi.

2. Har qaysi element o'zining asosiy va qo'shimcha valentliklarini to'yintirishga intiladi.

3. Markaziy atomning qo'shimcha valentliklari fazoda ma'lum yo'nalishga ega bo'lishga intiladi.

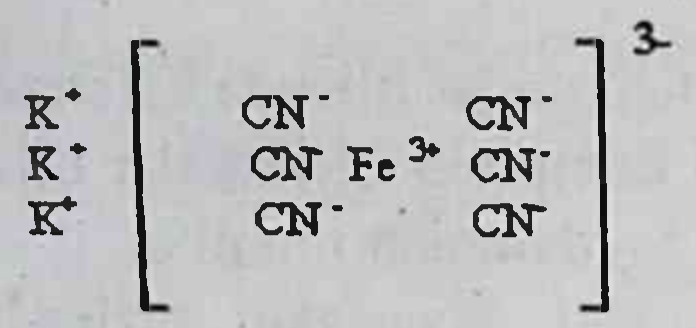
Kompleks hosil qiluvchi ion yoki atom atrofida u bilan bog'langan ma'lum sondagi anionlar yoki neytral molekulalar bilan o'ralgan. Bu anion yoki neytral molekulalar ligandlar deyiladi. Ularning soni esa, koordinatsion son (k.s.) deyiladi. Kompleks birikmalarda koordinatsion son qiymati 2-12 chegarasida bo'ladi.

Koordinatsion birikmalar markazida kompleks hosil qiluvchi ion bo'ladi. Kompeks hosil qiluvchi ion, odatda metall ionlari (Ag^+, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Pt^{2+}, Pt^{4+} va boshqalar) yoki metallmaslar atomlari (N, Si, B, O) bo'lishi mumkin.

Kompleks hosil qiluvchi bilan bevosita bog'langan neytral molekulalar (H_2O, NH_3, CO, NO, Cl_2, I_2, va boshqalar), shuningdek ionlar (F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_2^-, NO_3^-, OH^-, CN^-, CNS^-, $S_2O_3^-$, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ va boshqalar) olinishi mumkin.

Kompleks hosil qiluvchi ion va ligandlar ichki sferani tashkil etadi $[Me(L)_n]$ va ichki sfera kvadrat qavs ichiga olinadi.

Ichki sferaga kirmagan ionlar tashqi sferani tashkil etadi.



$K_3[Fe(CN)_6]$

Koordinatsion birikmaning formulasini yozish uchun:

1) kompleks hosil qiluvchi ionning zaryadini;
2) ligandlarning zaryadini;
3) koordinatsion sonni;
4) tashqi sfera ionlarini bilish kerak.

Kompleks hosil qiluvchi ionlar asosan D.I.Mendeleyev davriy jadvalidagi d -elementlarning ionlaridir. Ular: **Ag^{1+}, Au^{1+}, Au^{3+}, Cu^{2+}, Cu^{1+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, Pd^{2+}, Pd^{4+}**. Ligandlar sifatida:

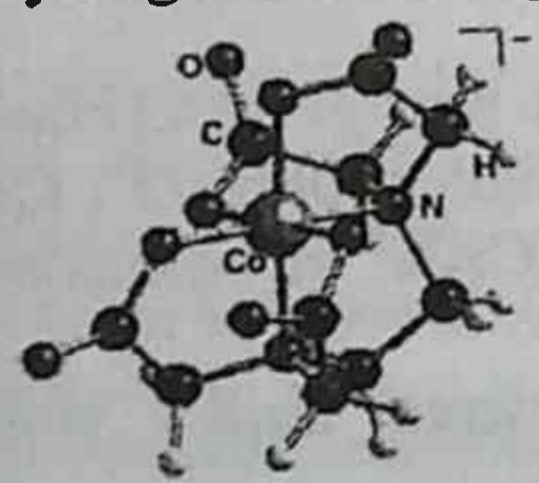
a) dipol xarakterga ega bo'lgan molekulalar: **H_2O, NH_3, NO, CO, N_2H_4, $NH_2C_2H_4NH_2$** va boshqalar;

b) ionlar ham olinib, odatda, ular kislotalarning qoldiqlaridir: **SN^-, NO_2^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CH_3COO^-, SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CNS^-, CrO_4^{2-}**;

Ligandlarning kompleks hosil qiluvchi ion atrofida nechta joyni egallashiga qarab ularning dentantligi yoki koordinatsion sig'imi aniqlanadi.

Monodentant ligandlar, odatda bir valentli kislota qoldiqlaridir. Ular metall ioniga bir juft elektron berib donor-akseptor bog' hosil qiladi.

Bidentant ligandlarga ikki valentli kislota qoldiqlari kirib, ularga etilendiamin (**NH_2-$CH_2CH_2NH_2$**), glitsin yoki aminoasetat (**$NH_2CH_2COO^-$**), oksalat ioni va boshqalar kiradi. Tetradentant ligand sifatida etilendiamintetrasirka kislotasining dinatriyli tuzi (trilon B) olinishi mumkin. Trilon "B" da 4 karboksil guruhi va 2 ta donor azot hisobga olinca, ushbu ligand tetradentant ligand ekanligi ma'lum bo'ladi. Uning kobalt bilan hosil qilgan koordinatsion birikmasi ($K[Co(Edta)_2]$) quyidagicha tuzilishga ega bo'ladi:



14.1-rasm[25]. Tetradentant holatdagi etlendiamintetrasirka kislotasining dinatriyli tuzi va unuing kobalt 2+ kationi bilan hosil qilgan kompleksining fazoviy tuzilishi.

[25] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 202.

Polidentant liganlarga ichki sferada bir nechta joyni egallaydigan molekulalar misol bo'laoladi. Ularga quyidagi ligandlarni misol qilish mumkin:

1. 2,2 biridin ikkita benzol halqasidan tashqari elektron donor vazifasini bajaradigan ikkita azot atomi bor.

2. 1,4,7,10,13,16-geksaoktasiklooktadekan (18-kraun-6) oltitta kislorod atomi elektronlar donori vazifasini bajaradi.

3. 4,7,13,16,21-pentaoksi-1,10-diazo-bisiklo[8,8,5]trikozan elektron donor atomlar azot va kislorod. Koordinatsion bog' hosil qilishda 2 N va 5 ta O atomlari ishtirok etadi.

Etilendiammin tetrasirka kislotani tetranatriyli tizi, bu birikmada donor atomlar N va 4 ta COO^- bo'lishi mumkin. Koordinatsion birikma hosil qilishda 2 azot va to'rtta kislorod ishtirok etib, maksimal koordinatsiya 6 ga ham yetishi mumkin.

Ichki sferadagi neytral molekulalar yoki ionlar, ya'ni ligandlar sekinasta boshqa ligandlarga almashinishi mumkin.

Masalan: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ molekulasidagi ammiak NO_2^- ionlariga almashinishidan

$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$, $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]Cl$, $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, $K_3[Co(NO_2)_6]$ lar hosil bo'ladi.

Bunda kompleks birikma ichki sfera zaryadi 3+ dan 3- ga o'zgaradi. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ dan $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ ga aylanadi.

14.2. Koordinatsion birikmalarning nomlanishi

Koordinatsion birikmalarda tuzlarga o'xshash dastlab kation, so'ngra anion nomlanadi. Agar ligandlar bir necha marta takrorlansa yunoncha di(2), tri(3), tetra (4), penta(5), geksa(6) so'zlari ishlatilib, avval manfiy zaryadli ligandlar, keyin neytral ligandlar o'qiladi.

Manfiy zaryadli ligandlar oxiriga "o" qo'shimchasi qo'shiladi. F^- - ftoro, Cl^- - xloro, Br^- -bromo,I^- -iodo, CN^- - siano, SO_4^{2-} -sulfato, $S_2O_3^{2-}$ -tiosulfato, CO_3^{2-}-kabonato, CH_3COO^--asetato,OH^- -gidrokso, -O-O- - perokso, H^-gidrido va hokazo. Neytral ligandlar suv –akva, ammiak – ammin, CO- karbonil, NO-nitrozil, I_2-iodo, S-tio va hokazo.

Koordinatsion birikmalar kompleks ion zaryadiga qarab kation, anion va neytral komlekslarga bo'linadi.

Kation koordinatsion birikmalarni nomlashda dastlab ligandlar soni va nomi o'qilib, so'ngra kompleks hosil qiluvchining o'zbekcha nomi o'qiladi va qavs ichida uning valentligi yoki oksidlanish darajasi

ko'rsatiladi. Ligandlarni nomlashda avval anion, so'ngra neytral ligandlar va oxirida tashqi sfera ionlari o'qiladi. Ular ikki so'zni hosil qiladi, masalan, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$–tetrammin-mis(II) sulfat; $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$–xloropentaamminplatina(IV) xlorid; $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ –bromopentaamminkobalt (III) sulfat.

Agar markaziy atom o'zgarmas oksidlanish darajasiga ega bo'lsa (**Ag, Al, Mg, Zn**) uning valentligi ko'rsatilmasa ham bo'ladi:

$[Ag(NH_3)_2]NO_3$ diamminkumush nitrat;

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ geksaakvaaluminiy xlorid.

Anion koordinatsion birikmalarni nomlashda dastlab tashqi sfera kationi o'qilib, so'ngra ligandlar soni va nomi o'qiladi. Oxirida kompleks hosil qiluvchining lotincha nomiga - at qo'shimchasi qo'shiladi va oksidlanish darajasi ko'rsatiladi. Anionlarni nomlashda dastlab oddiy anion, keyin esa ko'p atomli anionlar aytiladi. Masalan:

$K[Ag(CN)_2]$ – kaliy disianoargentat;

$K_3[Fe(CN)_6]$ – kaliy geksasianoferrat (III);

$K_4[Fe(CN)_6]$ – kaliy geksasianoferrat (II);

$H[CuCl_2]$ – vodorod dixlorokuprat (I);

$K_2[Be(OH)_4]$ – kaliy tetragidroksoberillat (II);

$Na[BiJ_4]$ – natriy tetraiodovismutat (III);

$(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$ – ammoniy tetraxlorodigidroksoplatinat(IY);

$Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ – bariy tetrarodanidodiamminxromat(III).

Neytral koordinatsion birikmalarni nomlashda dastlab ligandlar soni va nomi o'qilib, songra markaziy atom o'qiladi, lekin uning valentligi yoki oksidlanish darajasi ko'rsatilmaydi. Neytral koordinatsion birikmalar bir so'z bilan nomlanadi. Masalan:

$[Cr(H_2O)_3PO_4]$ – fosfatotriakvaxrom;

$[Cu(NH_3)_2(SCN)_2]$ – dirodanidodiamminmis;

$[Fe(CO)_5]$ – pentakarboniltemir;

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$-tetraxlorodiamminplatina.

14.3 Koordinatsion birikmalarning molekular tuzilishini aniqlash

Koordinatsion birikmalarning tuzilishini bir necha usul bilan aniqlash mumkin.

Almashinish reaksiyasi orqali quyidagi birikmalarning tuzilishi aniqlangan:

Agar $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ birikmaga sovuq holda kumush nitrat ta'sir ettirilsa 2 mol AgCl cho'kadi. Bu esa kompleks birikma formulasi $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi.

Tarkibida 1 mol $PtCl_4\ 6NH_3$ tutgan eritmaga ortiqcha miqdorda $AgNO_3$ eritmasidan qo'shilsa, 4 mol AgCl cho'kmaga tushgan. Demak, hamma Cl^- ionlari tashqi sferada joylashgan.

$$[Pt(NH_3)_6]Cl_4 \leftrightarrow [Pt(NH_3)_6]^{4+} + 4Cl^-$$

geksaaminplatina (IY) xlorid

Agar $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ eritmasiga ortiqcha $AgNO_3$ qo'shilsa, 3 mol AgCl cho'kmaga tushgan. Demak, kompleks quyidagi formulaga ega:

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \leftrightarrow Cr(H_2O)_6^{3+} + 3Cl^-$$

Geksaakvaxrom(III) xlorid

$PtCl_4 \cdot 2NH_3$ eritmasiga kumush nitrat eritmasidan qo'shilsa, cho'kma hosil bo'lmaydi, chunki xlor ionlarining hammasi ichki sferada joylashgan.

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ diamintetraxloroplatina –neytral kompleksdir.

$PtCl_4 \cdot 2KCl$ eritmasida ham kumush nitrat ta'siridan cho'kma hosil bo'lmagan. Demak, barcha xlor ionlari ichki sferadadir:

$$K_4[PtCl_6] = 2K^+ + [PtCl_6]^{2-}$$

kaliy geksaxloroplatina (IY)

Bundan tashqari, koordinatsion birikmalarning tuzilishini **molyar elektr o'tkazuvchanlik (μ)** va rentgenostrukturaviy tahlil orqali ham aniqlash mumkin. 1 mol modda eritmasining elektr o'tkazuvchanligi molyar elektr o'tkazuvchanlik deyiladi. Uning birligi $Om^{-1} \cdot sm^2 mol^{-1}$ ga teng. μ - qiymati 500 bo'lishi (14.1-jadval) uni tarkibidagi ionlar soni 5 ta ekanligini ko'rsatadi. $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ yoki $K_4[(Fe(CN)_6]$–shu formulaga javob beradi. $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ –da yoki $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ da ionlar soni 4 μ - 400 ga teng. $K_2[PtCl_4]$ dan $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ ga o'tgan sari μ - ning qiymati kamayib boradi.

Ba'zi kompleks birikmalarning molyar elektr o'tkazuvchanlik qiymati

14.1-jadval

Kompleks birikma	Hosil bo'ladigan ionlar soni	Molyar elektr o'tkazuvchanlik, $Om^{-1} \cdot sm^2 mol^{-1}$ (μ)
$[Ag(NH_3)_2]Cl$	2	100
$K_2[PtCl_4]$	3	250
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	4	400
$K_4[(Fe(CN)_6]$	5	500

Ko'pincha koordinatsion birikmalar tuzilishini aniqlashda bir necha usullar ishlatiladi va ular bir-birini to'ldiradi. Masalan, molyar elektr o'tkazuvchanlik orqali **$PCl_5 \cdot ReCl_5$(P-fosfor;Re-reniy)** birikmada ikkita ion borligi aniqlangan. Shu asosda birikmaning formulasi **$[PCl_4]^+[ReCl_6]^-$** deb taxmin qilingan, shu moddaning infra-qizil spektrini olish ana shunday formula to'g'riligini tasdiqlagan.

Koordinatsion birikmalarning **krioskopik usulda** molekular massasini eritmada aniqlash orqali tuzilishini tasdiqlash keng ishlatiladi. Bu moddalarning **infra-qizil, ultra-binafsha, elektron spektrlarini hamda yadro-magnit rezonans** usuldagi tekshiruv usullarini ishlatib molekular tuzilishi yanada oydinlashtiriladi.

Ayniqsa **infra-qizil spektrda** adabiyotlar tahlili birikmalarda qanday koordinatsiya yuzaga kelganini ham aniqlab berishi mumkin. Masalan, nitrit ionida koordinatsiya kislorod atomi orqali sodir bo'lsa infra-qizil spektrda 1460 sm^{-1} va 1065 sm^{-1} xos belgilar kuzatilsa, agar koordinatsiya azot orqali bo'lsa 1430,1315 va 825 sm^{-1} da yutilish manbalari kuzatiladi.

Rentgenostrukturaviy usulda kompleks birikmalarni tahlil qilish uchun kompeks birikmasini anchagina katta kristalli olingan bo'lishi kerak. Shunda kristall moddada joylashgan atom va molekulalarning joylanish tartibini aniqlash mumkin.

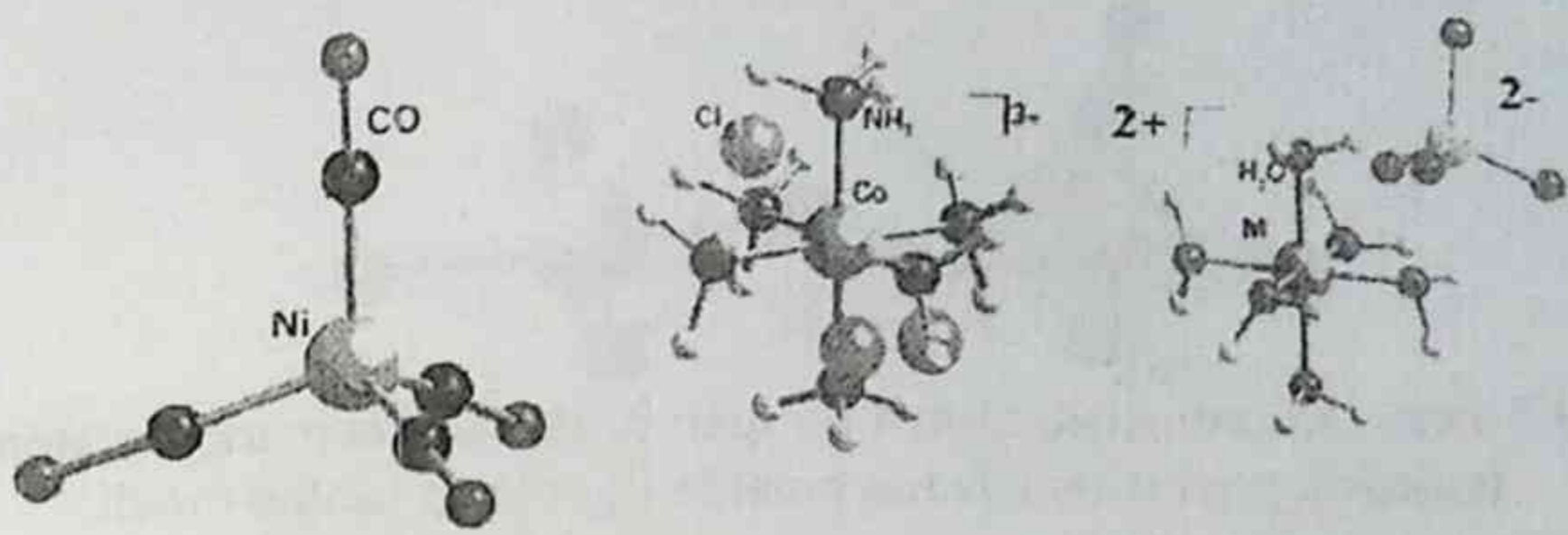
Kompleks hosil qiluvchi ionning koordinatsion soni o'zgarmas qiymat emas, ayni ligandning tabiatiga bog'liq, uning elektrik xossalari bilan belgilanadi. Bundan tashqari koordinatsion son ayni kompleks hosil qiluvchi va ligandning agregat holatiga, konsentratsiyasiga va ular orasidagi ta'sirga ham bog'liq.

14.4. Koordinatsion birikmalar tuzilishi va simmetriyasi[26]

Barcha koordinatsion birikmalarda markaziy atomning koordinatsion soniga bog'liq holda va ligandlarning turiga qarab birikmaning tuzilishi turlicha bo'lishi mumkin. Ayniqsa d-metallarning koordinatsion birikmalari muhim amaliy ahamiyatga ega. Bunday birikmalarda markaziy atom elektronlar akseptori, ayni paytda Luelektronlar donori va Luis asoslari hisoblanadi. Kristallar tuzilishini takrorlagan holda koordinatsion son qiymati 12 gacha borishi mumkin. Nikel tetrakarbonilda

[26] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 199-219.

neytral nikel atomi koordinatsion to'yinmagan 4 ta karboni girihlari orqali tetraedrik qurshovda turadi (14.2-rasm).



14.2-rasm. Tetrakarbonil nikel, geksaammin kobalt xlorid va gekaakvamarganes sulfatlarning fazoviy tuzilishi ifoda etilgan strukruralar.

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ kation koordinatsion birikma, markaziy aton ligandlar bilan bog'langan, kompleks kation esa 3 ta xlor ioni bilan bog'langan. Keyingi kompleks geksaakvamarganes sulfatida esa kompleks kationda liganlar qurshovi oktaedrik, kationning zaryadi+2, ayni paytda anion tetraedrik tuzilishga ega anion bilan bog'langan. Doim ham kompleks birikma formulasi uning haqiqiy stukturasiga mos bo'lavermaydi. Masalan, $CoCl_2$ $6H_2O$ rentgenostrukturaviy tahlili, kompleksning kristallik strukturasi tarkibida $[Co(OH_2)_4(Cl)_2]$ neytral kompleksi va ikkita koordinatsiyalashmagan suv molekulalari (kristallizatsiya suvi) strukturada aniq joyni egallashini ko'rsatdi.

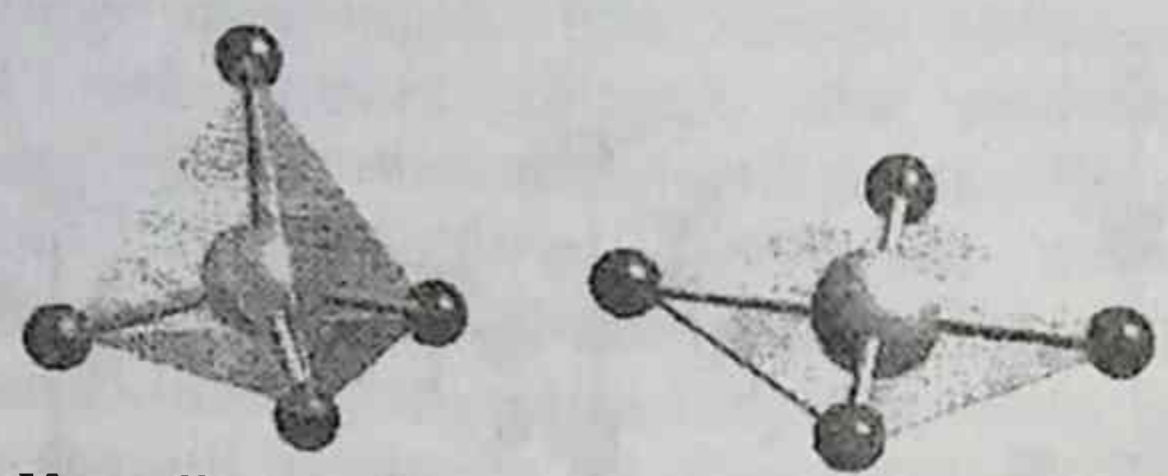
Kichik koordinatsion sonlar[27]. Koordinatsion son 2 Cu(I). Ag(I),Au(I) birikmalari uchun xos. Odatda, bunday komplekslar chiziqli tuzilishga ega. Masalan, $K_2[CuCl_2]$, $K[Cu(CN)_2]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Hg(CH_3)_2]$, $[Au(PR_3)_2]Cl$. Bu komplekslar orasida $[Hg(CH_3)_2]$ juda zaharli birikma. Koordinatsion son 1 bo'lgan birikmalar koordinatsion to'yinmagan. Shuning uchun bunday birikmalar kompleks birikmalar koordinatsion soni 3 bo'lgan zanjirli anionga aylanadi.

Koordinatsion soni 4. Koordinatsion son 4 ga teng birikmalar- $[MeX_4]^{2-}$ juda keng tarqalgan. $K_2[FeCl_4]$, $Na_2[CoCl_4]$, $K_2[Zn(OH)_4$, $K_2[Cu(CN)_4]$, $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, KBF_4, $K_2[SnCl_4]$ birikmalar bilan bir

---

[27] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.

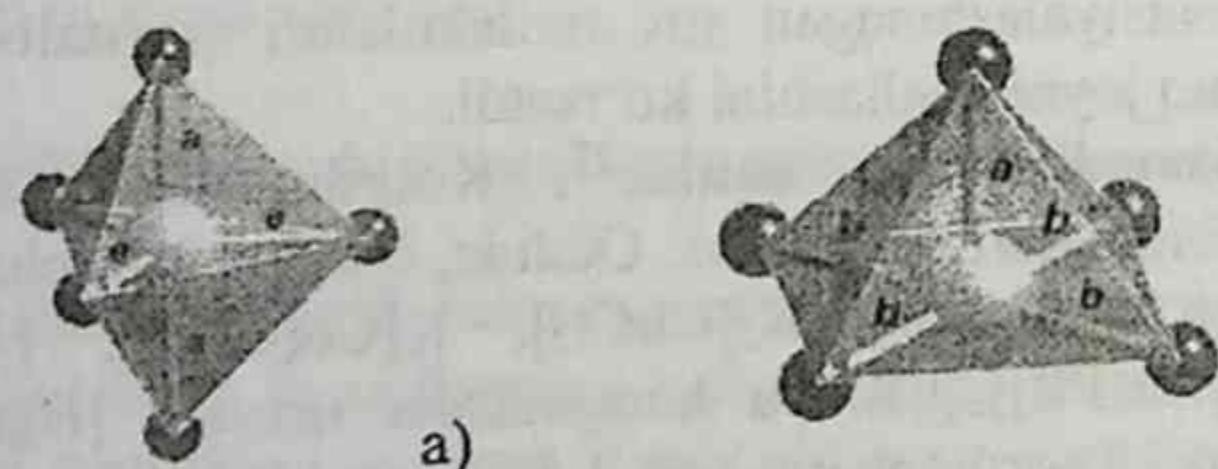
qatorda K_2CrO_4, K_2MnO_4, Na_2SO_4 birikmalarda ham markaziy atom tetraedrik qurshovda bo'lgani uchun(14.3-rasm) ularda koordinatsion son 4 olinadi.



14.3-rasm. Koordinatsion son 4 bo'lgan birikmalarda markaziy atom teraedrik yoki tekis kvadrat holatda liganlarni ushlab turadi.

Koordinatsion birikmada 4 ta liganddan ikkitasi boshqacha bo'lsa (MeL_2X_2), bunday komplekslar tekis kvadrat tuzilishiga ega bo'lib, markazga kompleks hosil qiluvchi ion va kvadrat uchlarida ligandlar joylashgan. Bunday holat uchun 242eometric izomeriya mavjud (sis-trans izomeriya). Haqiqatda dixlorodiamminplatina kompleksida ana shunday struktura ko'rinadi.

Koordinatsion son 5 bo'lgan komplekslar. Bunday kompleks birikmalar kam uchraydi. Birikmalarning fazoviy holati kvadrat piramida yoki trigonal piramida shaklni egallaydi (14.4-rasm). Ana shunday strukturaga ega birikmalar sifatida quyidagilar misol bo'la oladi: $[CdCl_5]^{3-}$ (trigonal bipiramida), $[P(C_6H_5)_5]$, $[Co(C_6H_7NO)_5]^{2+}$, $[Ni(CN)_5]^{3-}$, $[Nb(C_5H_{10})_5]$, $[Sb(C_6H_5)_5]$ (kadrat piramida).

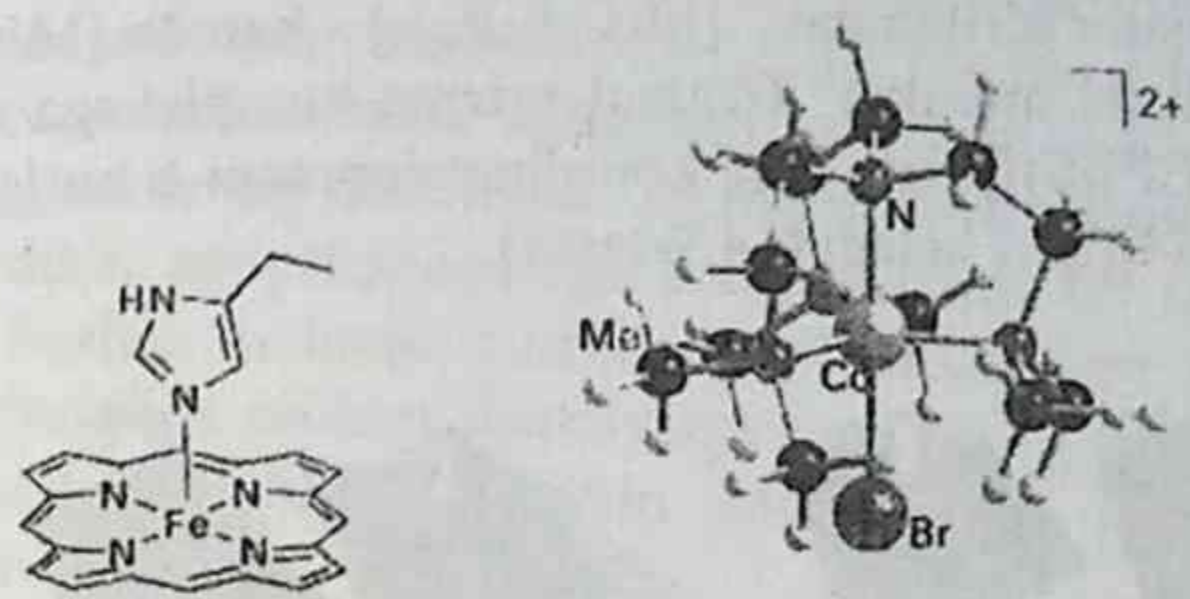


a) b)

14.4-rasm. Koordinatsion soni 5 bo'lgan komplekslarga tegishli fazoviy struktularning turi-trigonalpiramida(a) va kvadrat piramida(b).

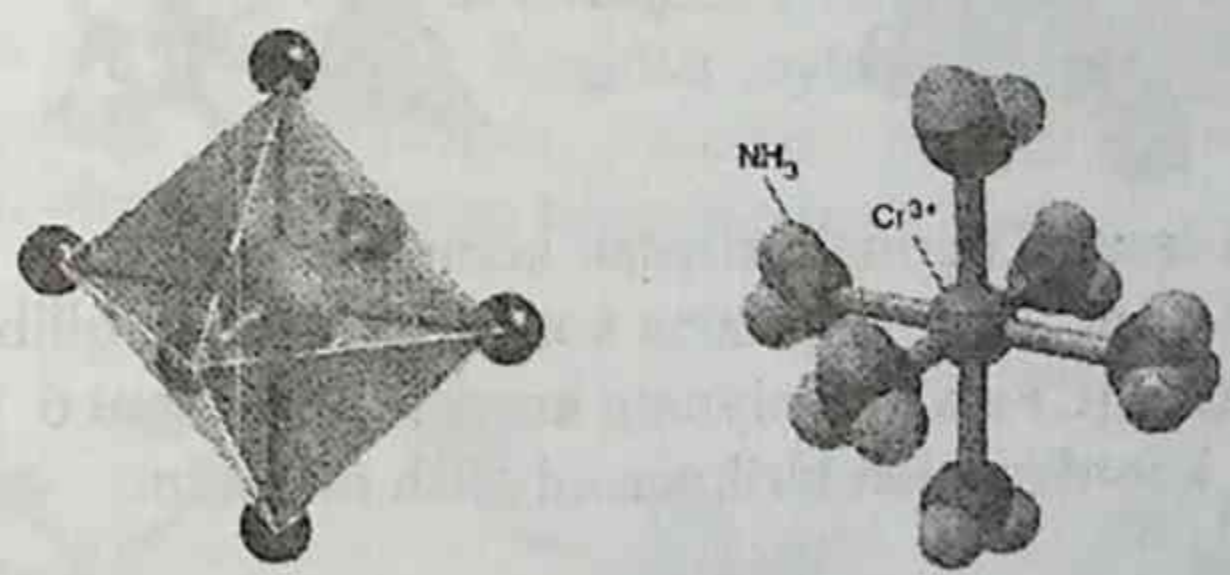
Mioglobin – oqsil strukturasi kislorod tashuvchi rolini bajaradigan strukturadir. 5 koordinatsion son – koordinatsion o'ram polidentant ligandlarda ham kuzatiladi. Metall atomi trigonal bipiramida aksial holatda joylashgan, ayni holatda donor atomlar ekvatorial holatlar

bo'yicha joylashgan(14.5-rasm). Bu holat $[CoBrN(CH_2CH_2Nme_2)_3]^{2+}$ koordinatsion birikmada ham kuzatiladi. Shu holdagi koordinatsiya $K_2[Ni(CN)_5]$ birikmada ham uchraydi.



14.5-rasm. Mioglobin oqsilining strukturasi va kobaltning koordinatsion soni 6 ga teng bo'lgan biyadroli kompleksi.

Koordinatsion son 6 bo'lgan birikmalar[28]**.** 3+ zaryadli metallarda keng tarqalgan. Ularga s, p, d, f elementlarning koordinatsion birikmalari misol bo'ladi. Koordinatsion son 6 birikmalarni aksariyati ligandlarning qurshovi oktaedrik holatda bo'ladi. ML_6 umumiy formulaga ega $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Mo(CO)_6]$, $Fe(CN)_6]^{3-}[RhCl_6]^{3-}$ kabi koordinatsion birikmalar oktaedrik kompekslarga misol bo'la oladi. Oktaedrik koordinatsion birikmalarning fazoviy tuzilishi va geksaamminxrom (III) xloridning fazoviy strukturasi 14.6-rasmda keltirilgan.

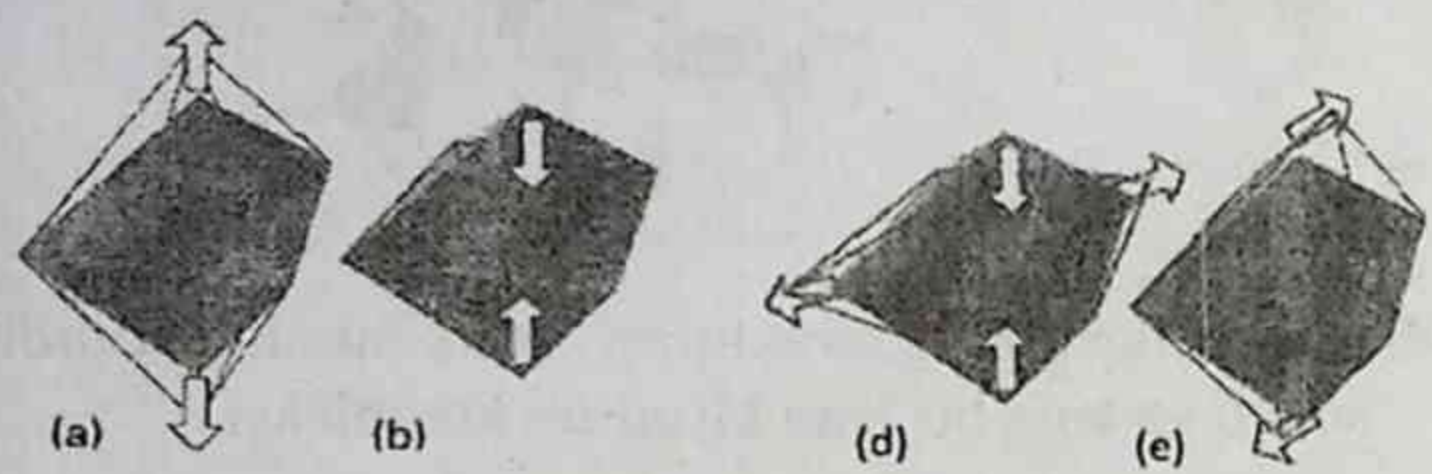


14.6-rasm. Oktaedrik koordinatsion birikmalarning fazoviy modeli va geksaamminxrom (III) xloridning fazoviy strukturasi.

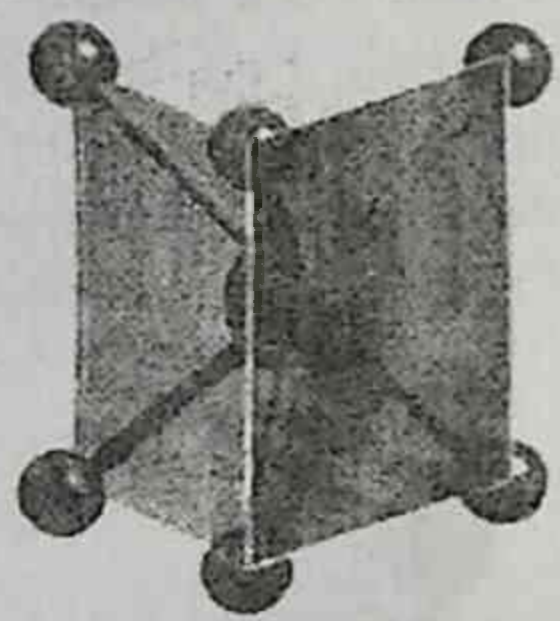
[28] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 207.

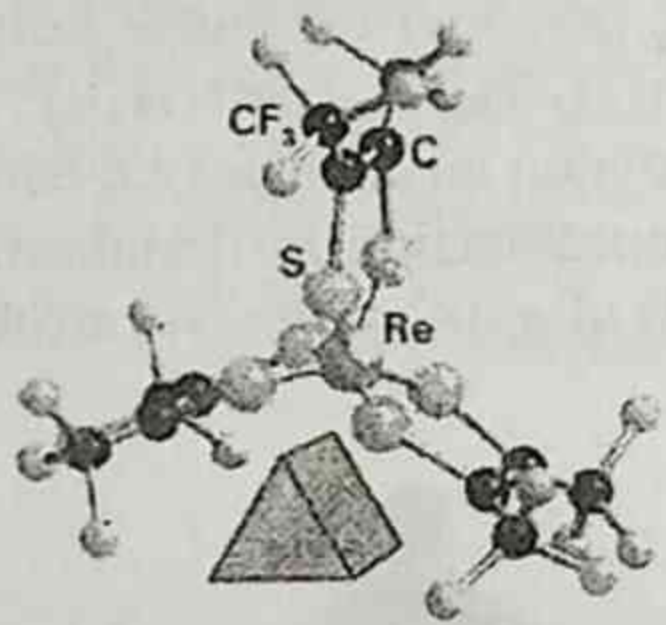
Koordinatsion son 6 ga teng bo'lgan birikmalar oktaedrning buzilgan shakllari bo'lib, bunday tuzilishli birikmalar ko'p uchraydi(14.7-rasm).

Trigonal prizmali komplekslar juda kam uchraydi (14.8-rasm). Ular MoS_2, WS_2 va qator birikmalar $[M(C_2S_2R_2)_3]$ hamda $[M(C_2S_2R_2)_3]$, $[Zr(CH_3)_6]^{2+}$ olinishi mumkin. Triginal prizma kompleksga misol qilib $Re(S(CF_3)C{=}C(CF_3)S)_3]$ reniyning koordinatsion soni 6 bo'lgan koordinatsion birikmasi to'g'ri keladi (14.9-rasm).



14.7-rasm. To'g'ri oktaedrning buzilishi: a, b–tetragonal (D 4h); d–rombik (D_{2h}); e–trigonal (D_{3d}). Oxirgi buzulish trigonal prizma hosil bo'lishiga olib kelishi mumkin (D_{3h}) yana burulish 60 °davom ettirilsa, qirralardagi strelkalar chegarasiga kelib qoladi.



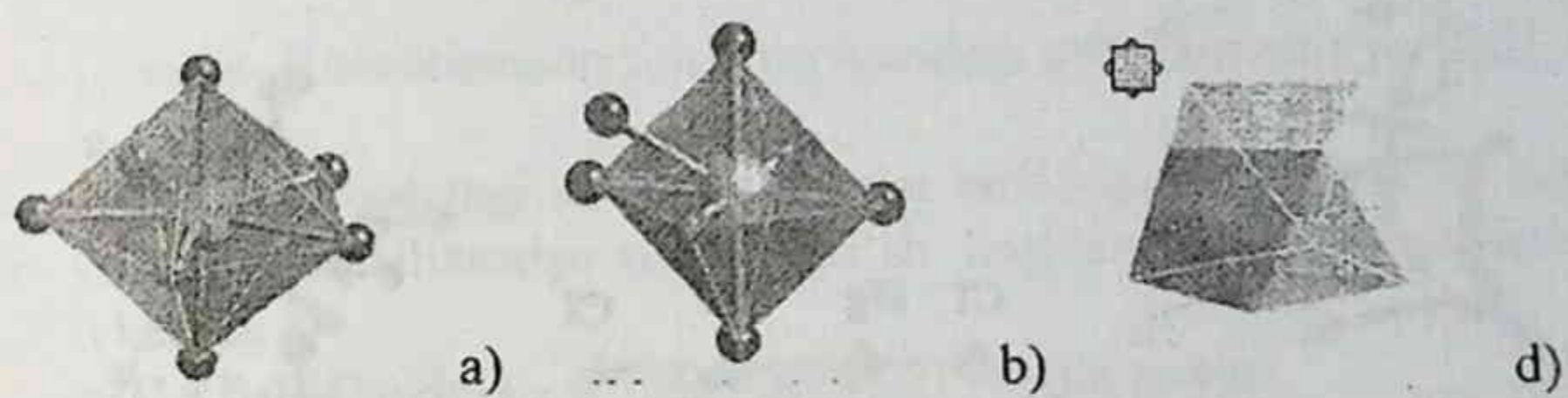


14.8-rasm. Trigonal-prizmali komplekslar.
14.9-rasm. Triginal prizma kompleksga misol qilib $[Re(S(CF_3)C{=}C(CF_3)S)_3]$ reniyning koordinatsion soni 6 bo'lgan koordinatsion birikmasini olish mumkin.

Yuqori koordinatsion songa ega bo'lgan komplekslar. 3-d, 4-d va 5-d -elementlar yirik markaziy atom bo'la oladi va ular oltitadan ortiq ligandlarni biriktirishi mumkin. Bu birikmalarning geometrik shakli energiya jihatidan bir xil, ular koordinatsion son 5 bo'ladigan birikmalarga o'xshaydi. Bunday birikmalarga to'yingan «ideal» pentagonal bipiramidalar, bir qalpoqli ortaedr va bir qalpoqli trigonal prizma

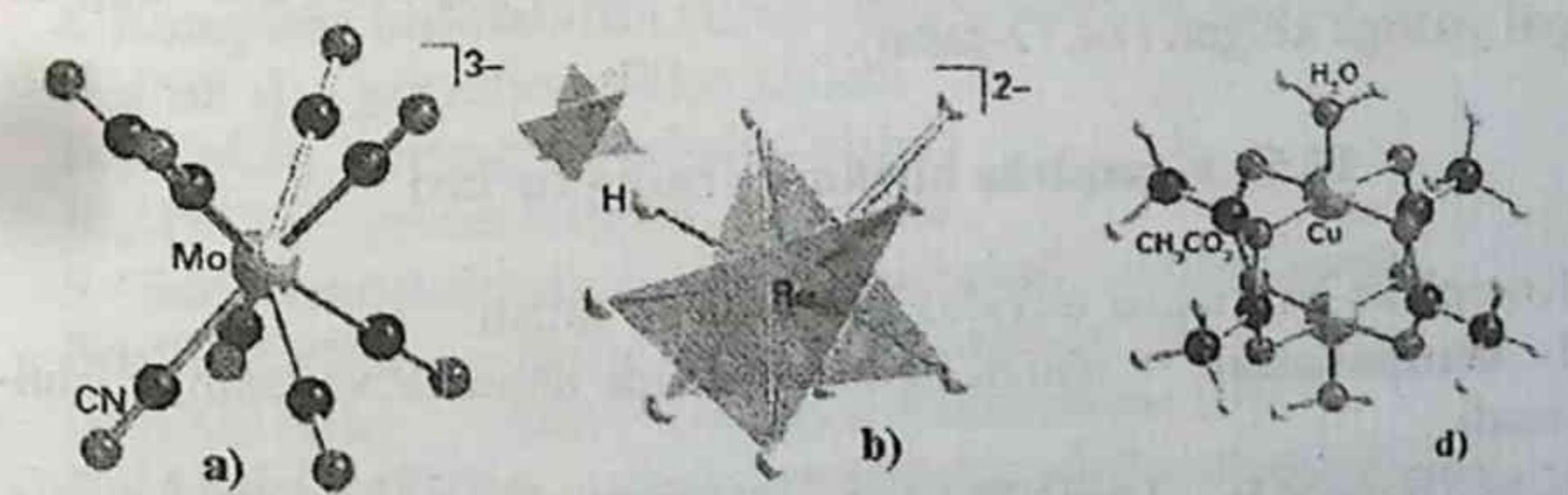
(ikkita oxirgi kompleksda yettinchi ligand qirralardan birida joylashgan) to'g'ri keladi. O'z-o'zidan oraliq strukturalar ko'p va ular orasida bir-biriga o'tishlar qiyin emas. Misol uchun, d-metallardan $[Mo(CNR)_7]^{2+}$, $[ZrF_7]^{3-}$, $[Ta(PR_3)_3Cl_4]$ $[ReOCl_6]^{2-}$ va f-elementlardan $[UO_2(OH_2)_5]^{2+}$.

Elementni koordinatsion soni 7 ga oltidan o'tishga majbur qilish uchun 5 donorli atomlar halqasidan, akvatrial holatda bo'sh turgan joylarga ligandlar joylashtiriladi. Steoxeometrik koordinatsion soni 8 bo'lgan kvadrat antiprizmaga ega komplekslarda bir strukturada va dodekaedr boshqa holatda kuzatiladi. Koordinatsion son 9 f-elementlar komplekslarida muhim ahamiyatga ega, ular yirik ionlar ko'p sondagi ligandlarni biriktirishi mumkin. Misol uchun $[Nd(OH_2)_9]^{3+}$ keltirish mumkin.



14.10-rasm. Trigonal prizma(a), piramidal pentagonal bipiramidal(b) va kvadrat antiprizma(d) shaklli kompleksning tuzilishi.

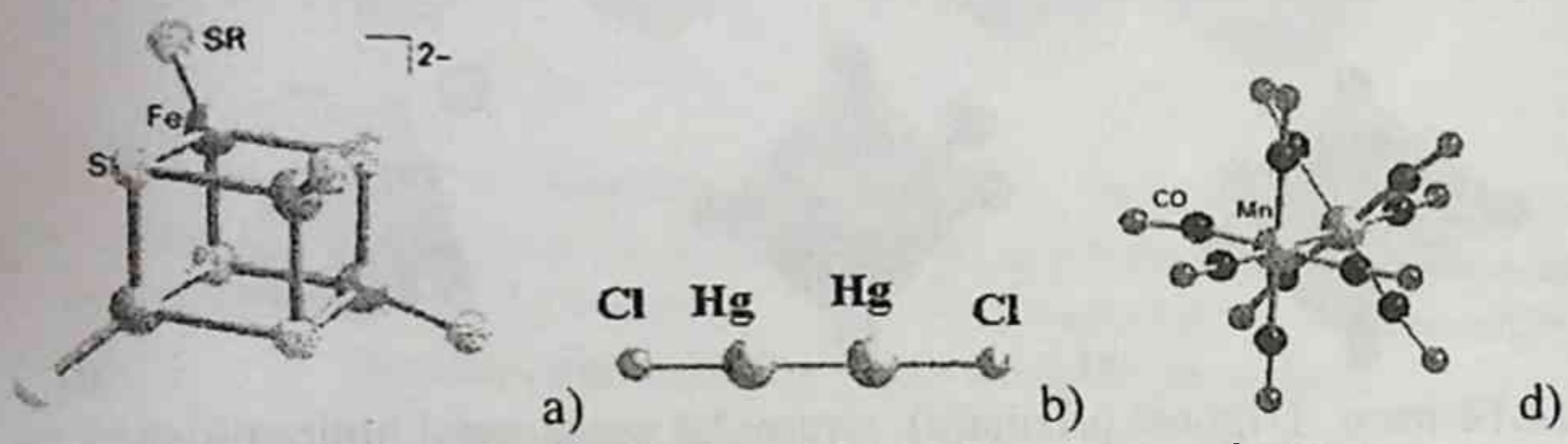
MCl_3 kristallik strukturalar tarkibi, bu yerda metall atomi La dan Gd gacha, yuqori koordinatsion son metall-galogen-metall ko'prikli bog'lar hosil bo'lishi tufayli yuzaga keladi. Koordinatsion son 9 bo'lgan birikmaga misol qilib, d-ementlardan $[ReH_9]^{2-}$ (14.11-rasm) olish mumkin, unda o'lchami kichik ligandlar joylashganligi tufayli koordinatsion son yuqoriligi ta'minlangan. Masalan, $[Ce(MO_3)_6]^{2-}$, bu birikma Ce(IV) ni nitrat kislota bilan ta'siridan hosil bo'ladi.



14.11-rasm. Yuqori koordinatsion songa ega bo'lgan komplekslarga misollar: a - $[Mo(CN)_8]^{3-}$; b-$[ReH_9]^{2-}$; d- $[Mo(CN)_8]^{3-}$.

KS=10 bo'lgan birikmalarda $[Th(OH_2)_2(Ox)_4]$, unda oksalat ion (O_x, $C_2O_4^{2-}$) toriy ioniga bog'lanish uchun ikkita O atomi ishlatilgan. Bunday yuqori koordinatsion sonli birikmalar d-elementlar ichida M^{3+} juda kam uchraydi.

Metallarning poliyadroli komplekslari. Tarkibida ikki va undan ortiq metallar tutgan poliyadroli komplekslar tadqiqotchilar e'tiborini tortmoqda (14.12-rasm). Ba'zi holatlarda metall atomlari birgalikda ligand ko'priklari orqali ushlab turiladi, yoki metall-metall bog'lari yuzaga keladi, uchunchi xil komplekslarda uchala holatdagi bog'lar ham uchraydi. Metall-klaster termini poliyadroli komplekslarga taalluqli, ularda metall-metall- bog' hosil bo'ladi.



14.12-rasm. Poliyadroli kompleks birikmalarga misollar: a-$[Fe_4S_4(SR)_4]_2$-; b-Hg_2Cl_2; d-$[(CO)_5MnMn(CO)_5]$.

Agar metall-metall bog'i bo'lmasa, bunday komplekslar karkas komplekslar (karkas birikmalar) deyiladi. mis(II) dimer akva kompleksi-diasetil kompleksi, unda juda bo'sh metall-metall bog'lari mavjud. $[(H_2O)Cu(\mu\text{-}CH_3COO)_4Cu(OH_2)]$ -, biyadroli kompleks; b — sun'iy kompleks-$[Fe_4S_4(SR)_4]_2$, Fe-S bog'lari bor, biokimyoviy muhim agentlar, elektron o'tkazuvchilar; simob(I) xloridi mustahkam Hg-Hg bog'lari bilan ajralib turadi; kompleks $[Mn_2(C0)_{10}]$ Mn-Mn bog'lari tufayli yuzaga kelgan (14.12-rasm).

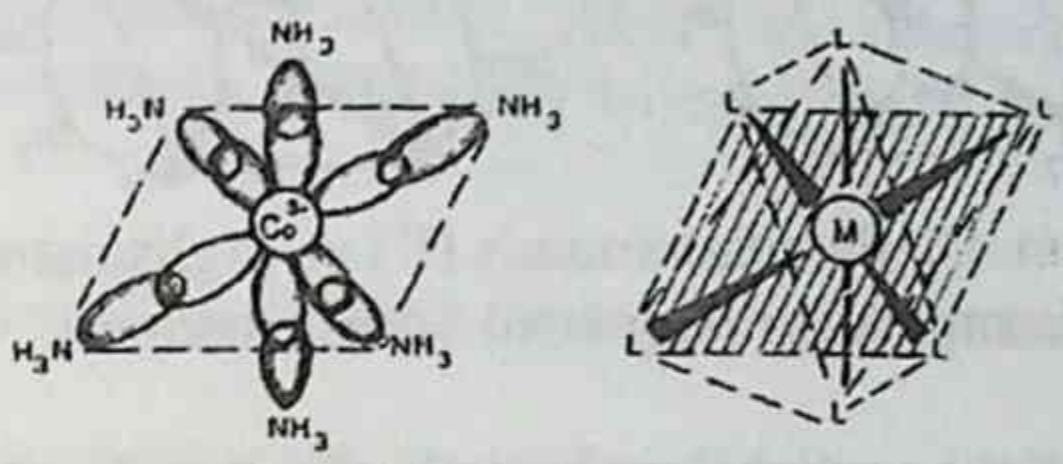
14.5. Kompleks birikmalarning turlari

Kompleks birikmalar quyidagi turlarga bo'linadi:

1. Ammiakatlar – ularda ligandlar rolida ammiak va aminlar ishtirok etadi.

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Ni(NH_3)_4]SO_4$, $K_3[Co(NH_3)_6]$. Quyida geksaamminkobalt (III) va koordinatsion son 6 bo'lganda komplekslarning fazoviy tuzilishi keltirilgan (14.13-rasm).

2. Akvakomplekslar – ligandlar vazifasini suv molekulasi o'taydi.
$[Co(H_2O)_6]Cl_3$ – geksaakvakobalt (III) xlorid
$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ – geksaakvaaluminiy (III) xlorid
$[Cr(H_2O)_6](NO_3)_3$ – geksaakvaxrom(III) nitrat
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ – geksaamminkobalt(III)xlorid



14.13-rasm. Koordinatsion son 6 bo'lgandagi amminlarning tuzilishi.

Ba'zi kristall holidagi akvakomplekslar tarkibiga kristallizatsiya suvi ham kiradi. Kristallizatsiya suvlari bo'sh bog'langani uchun qizdirilsa chiqib ketadi.

$[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ – tetraakvamis (II) –sulfat gidrati
$[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ – geksaakvatemir(II)–sulfat gidrati.

3. Asidokomplekslar – ligandlari kislota qoldig'i bo'lgan kompleks birikmalar.

$K_4[Fe(CN)_6]$ – kaliy geksatsianoferrat (II)
$K_2[Pt(NO_2)_6]$ – kaliy geksanitritoplatinat
Ularning tarkibi qo'shaloq tuzlarga o'xshaydi.

$K_4[Fe(CN)_6]$ $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$
$K_3[Fe(CN)_6]$ $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$
$K_2[PtCl_6]$ $PtCl_4 \cdot 2KCl$
$K_2[PtCl_4]$ $PtCl_2 \cdot 2KCl$

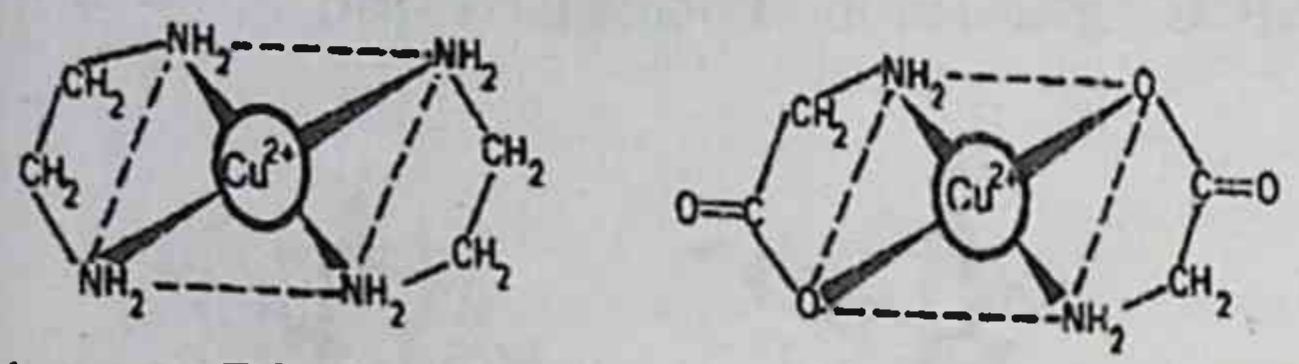
4. Kompleks kislotalarda tashqi sferada vodorod ioni bo'ladi:
$H_2[SiF_6]$ – geksaftorosilikat kislota
$H_2[CoCl_4]$ – tetraxlorokobaltat kislota
$H_2[PtCl_6]$ – geksaxloroplatinat kislota

5. Gidroksokomplekslarda ligand gidroksil ionidan iborat:
$Na_2[Sn(OH)_4]$ – natriy tetragidroksostannat (II)
$Na_3[Al(OH)_6]$ – natriy geksagidroksoaluminat (III)
$Na[Al(H_2O)_2(OH)_4]$ – natriy tetragidroksodiakvaaluminat (III)

6. Siklik yoki xelat kompleks birikmalar. Ular tarkibida ikki va ko'p dentantli ligandlar bo'ladi.

Masalan, etilendiamin $[Cu(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]Cl_2$ va glisinning mis (II) bilan hosil qilgan kompleks birikmalari (14.14-rasm) ana shu komplekslarga misol bo'la oladi:

$$Cu(OH)_2 + 2NH_2CH_2COOH = [Cu(NH_2CH_2\text{-}COO)_2] + H_2O$$



14.14-rasm. Dietilendiaminomis (II) va diglisinatomis (II) komplekslarining hosil bo'lish sxemasi.

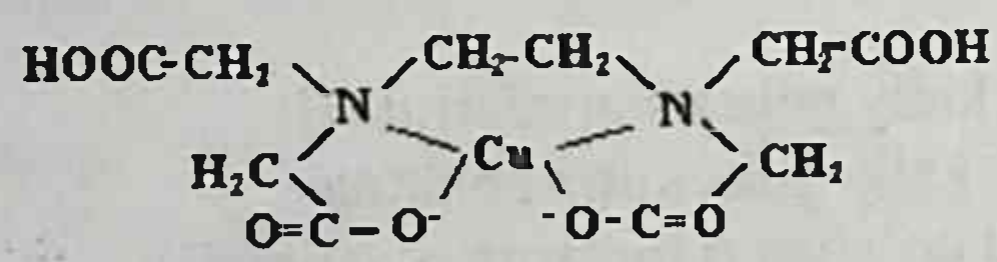
Siklik yoki xelat komplekslar oksalatlardan ham hosil bo'ladi:

$$Me\begin{matrix} /\ O\text{-}C{=}O \\ |\\ \backslash\ O\text{-}C{=}O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} NH_2\text{-}CH_2 \\ | \\ NH_2\text{-}CH_2 \end{matrix} \quad (En)$$

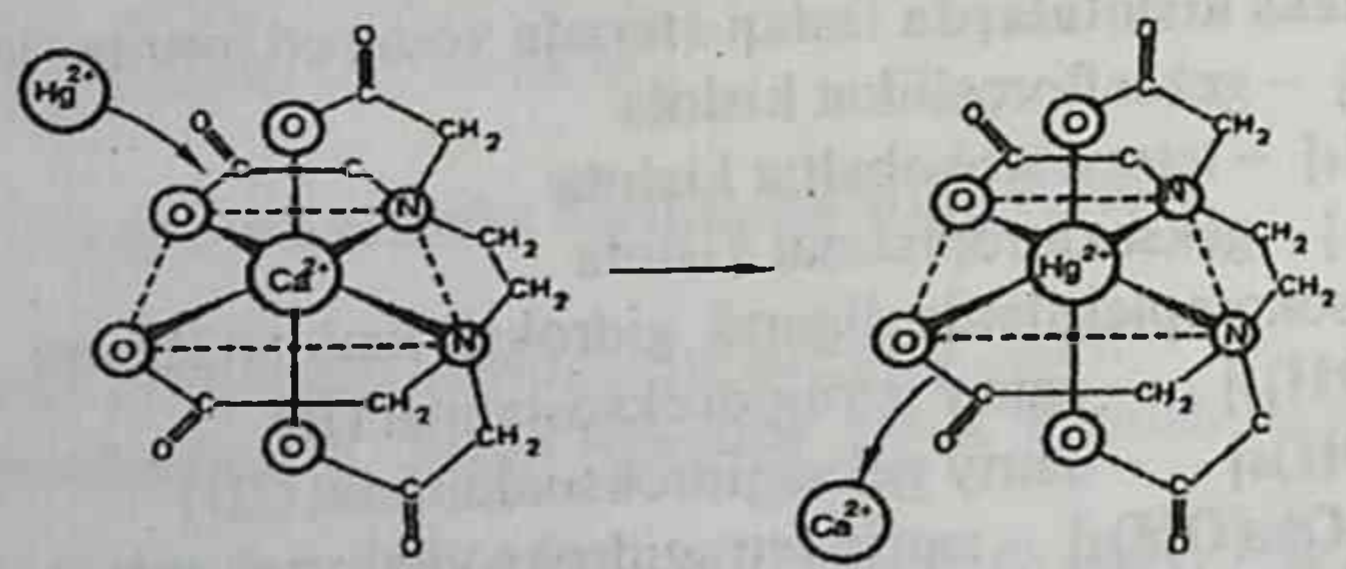
$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ – kaliy trioksalatoferrat (III)

$[Pt(En)_3]Cl_4$ – tri(etilendiamin)platina (IV) xlorid

Trilon B – etilendiamintetrasirka kislotaning natriyli tuzi mis bilan kompleks birikma hosil qiladi:



Xelat kompleks birikmalar analitik kimyoda ishlatiladi. Xelat komplekslar organizmdan og'ir metallarni olib chiqib ketishda amaliy ahamiyatga ega (14.15-rasm).



14.15-rasm. Trilon B asosidagi xelat komplekslarning Hg^{2+} ionlarini ushlab qolishi va organizmdan olib chiqib ketishi.

Kompleks hosil qiluvchi ionlar o'rnida metallmaslar bo'lgan birikmalar. Bunday birikmalar juda ham ko'p. Kompleks hosil qiluvchi ionlar sifatida quyidagi metallmaslarni olish mumkin: azot, bor, kremniy, kislorod, fosfor, yod va boshqalar. Masalan, **$[NH_4]Cl$**-ammoniy xlorid, **$[N_2H_4]Cl_2$**-gidrazin digidroxlorid, **$[NH_4]OH$**-ammoniy gidroksid, **$Na[BF_4]$**-natriy tetraftorborat, **$Na[BH_4]$**-natriy tetragidroborat, **$H_2[SiF_6]$**-vodorod geksaftorosilikat, **$[H_3O^+]$**-gidroksoniy ioni, **$H[PF_6]$**-vodorod geksaftorofosfat, **$K[I_3]$**-kaliy triyodat, **$K[I_5]$**-kaliy pentayodat va hokazo.

14.6. Kompleks birikmalarning eritmadagi barqarorligi

Kompleks birikmaning ichki va tashqi sferalarining barqarorligi bir-biridan keskin farq qiladi. Kompleks birikmalarda tashqi sferada turadigan ionlar elektrostatik ta'sir kuchlari orqali bog'langan, shuning uchun suvli eritmalarida ichki va tashqi sfera ionlariga to'la dissotsiatsiyalanadi:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$K_3[Fe(CN)_6] = 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Ichki sferadagi ligandlar markaziy atom bilan kuchli bog'langan bo'lib, ular kuchsiz elektrolitlarga o'xshab oz miqdorda dissotsiatsiyalanadi:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} = Cu^{2+} + 4NH_3$$
$$[Fe(CN)_4]^{3-} = Fe^{3+} + 6CN^-$$

Kompleks ionning dissotsiatsiyasiga massalar ta'siri qonunini tatbiq etish mumkin.

$$K_{beq} = \frac{[Cu^{2+}]\cdot[NH_3]^4}{\{[Cu(NH_3)_4]^{2+}\}} \qquad K_{beq} = \frac{[Fe^{3+}]\cdot[CN^-]^6}{\{[Fe(CN)_6]^{3-}\}}$$

Kompleks hosil qiluvchi ion va ligandlar konsentratsiyalari ko'paytmasining kompleks ion konsentratsiyasiga nisbati beqarorlik konstantasi deyiladi. Beqarorlik konstantasining qiymati qancha kichik bo'lsa, kompleks birikma shuncha barqaror bo'ladi (14.2-jadval).

Beqarorlik konstantasi qiymatiga ko'ra eng barqaror kompleks birikma sifatida $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ va $K_3[Fe(CN)_6]$ olsa bo'ladi. Kumushning kompleks birikmalari ichida eng barqarori $[Ag(CN)_2]^-$, eng beqarori esa $[Ag(NO_2)_2]^-$ ekan. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ kompleksining fazodagi holati va eritmada suv ta'sirida ionlar hosil qilishi ko'rsatilgan (14.16-rasm).

Kompleks birikmalarning barqarorligini xarakterlash uchun oxirgi vaqtda beqarorlik konstantasi o'rniga barqarorlik konstantasi qo'l-

lanilmoqda. Beqarorlik konstantasining teskari qiymati barqarorlik konstantasi deyiladi.

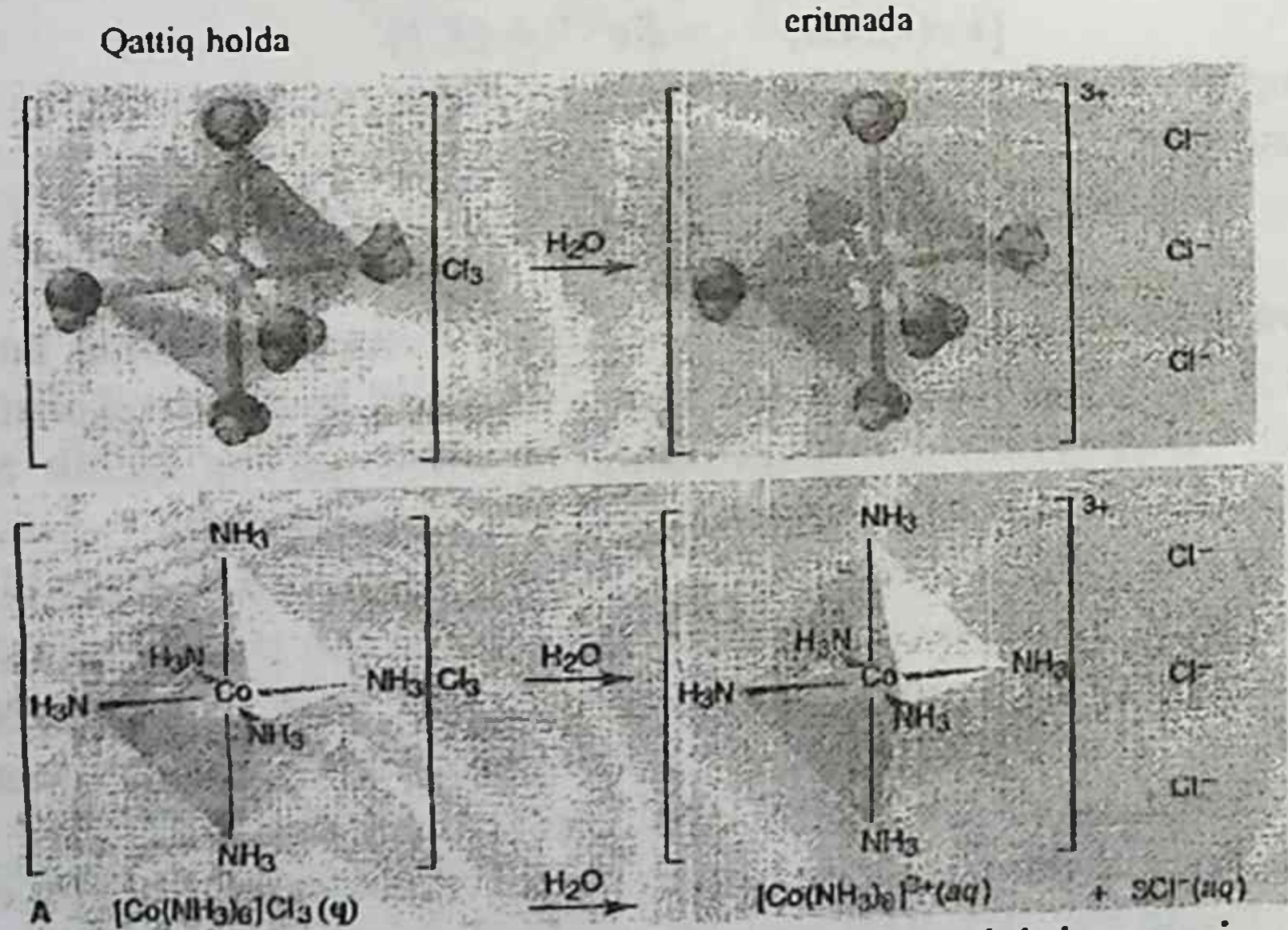
Suvli eritmalardagi ba'zi kompleks ionlarning beqarorlik konstantalari(K)

14.2-jadval

Kompleks ionlar	K	Kompleks ionlar	K
$[Ag(CN)_2]^-$	$1,1 \cdot 10^{-21}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$6,17 \cdot 10^{-36}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[Ag(NO_3)_2]^-$	$1,48 \cdot 10^{-8}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[Ag(SNC)_2]^-$	$5,37 \cdot 10^{-9}$	$[Fe(SCN)_6]^{3-}$	$5,99 \cdot 10^{-4}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$3,47 \cdot 10^{-14}$	$[HgBr_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$9,33 \cdot 10^{-13}$	$[HgI_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[Co(NH_3)_4]^{2+}$	$4,07 \cdot 10^{-5}$	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$3,4 \cdot .10^{-8}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$8,51 \cdot 10^{-6}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$[Co(SCN)_4]^{2+}$	$6,31 \cdot 10^{-2}$	$Zn(SCN)_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$

$$K_{barq} = \frac{\{[Cu(NH)_3)_4]^{\cdot 2+}\}}{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4} \cdot = \frac{1}{K_{beq}}$$

K barqarorlik qancha katta qiymatga ega bo'lsa, kompleks birikma shuncha mustahkam bo'ladi.



14.16-rasm. Eritmada $Co(NH_3)_6Cl_3$ ning erish jarayoni.

Beqarorlik konstantasi qiymatlaridan foydalangan holda bir kompleks birikmadan ikkinchisiga o'tish mumkin, faqat hosil bo'lgan kompleks birikma dastlabkisidan barqaror bo'lishi kerak:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2\ KCN = K[Ag(CN)_2] + KCl + 2NH_3$$

Agar kadmiy tuzlari eritmasiga ishqor qo'shilsa $Cd(OH)_2$, vodorod sulfid qo'shilganida esa kadmiy sulfid (CdS) cho'kmaga tushadi. Tarkibida 0,1 mol/l KCN 0,05 M $K_2[Cd(CN)_6]$ eritmasiga ishqor qo'shilganda cho'kma tushmaydi, lekin vodorod sulfid qo'shilganida cho'kma hosil bo'lish sababi quyidagicha izohlanishi mumkin.

$$[Cd^{2+}][OH^-]^2 > EK(Cd(OH)_2) = 4{,}5 \cdot 10^{-15}$$

$$[Cd^{2+}][S^{2-}] > EK(CdS) = 8 \cdot 10^{-27}$$

Berilgan sharoitda kompleks birikma eritmasidagi kadmiy ionlari konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} = Cd^{2+} + 4CN^-;\ K_{beqar.}\ [Cd(CN)_4]^{2-} = 7{,}8 \cdot 10^{-18}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{K_{beqar} \cdot [Cd(CN)_4^{2-}]}{[CN^-]^4} = \frac{7{,}8 \cdot 10^{-18} \cdot 0{,}05}{(0{,}1)^4} = 3{,}9 \cdot 10^{-15}\ \text{mol/l}$$

Kadmiy gidroksid hosil bo'lishi uchun zarur bo'lgan OH^- ionlari konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{EK(Cd(OH)_2}{[Cd^{2+}]}} = \frac{4{,}5 \cdot 10-^{15}}{3{,}9 \cdot 10^{-15}} = 1\ mol/l$$

Demak, eritmada OH^- ionlarining konsentratsiyasi 1 mol/l dan kam bo'lsa, cho'kma hosil bo'lmaydi. Shuning uchun OH^- ionlarining qo'shilishi cho'kma hosil bo'lishiga olib kelmaydi.

$$[Cd(CN)_4^{2-} + 2OH^- \leftarrow Cd(OH)_2\downarrow + 4CN^-$$

Bu muvozanat kompleks birikma hosil bo'lish tarafiga surilgan. CdS hosil bo'lishi uchun zarur bo'lgan sulfid ionlari konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$[S^{2-}] = \frac{EK(CdS)}{[Cd^{2+}]} = \frac{8{,}0 \cdot 10^{-27}}{3{,}9 \cdot 10^{-15}} = 2{,}0 \cdot 10^{-12} mol/l$$

Bunday konsentratsiyadagi sulfid ionlari CdS hosil qilib cho'kmaga tushadi. Shuning uchun muvozanat cho'kma hosil bo'lish tarafiga surilgan:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} + S^{2-} \rightarrow CdS\downarrow + 4CN^-$$

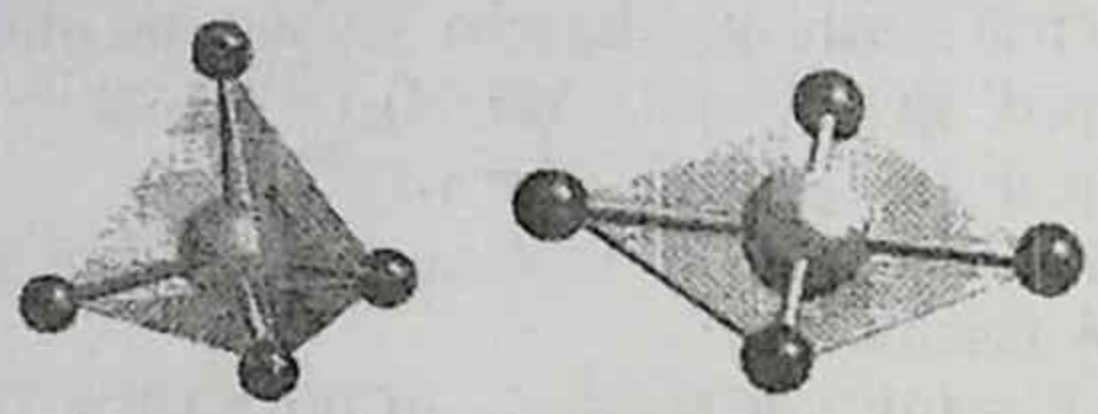
Kompleks birikmalarni analitik kimyoda kation va anionlarni tahlil qilishda qo'llanishi ham kompleks birikmalarning barqarorlik doimiyligiga asoslanadi. Bunday hisoblashlar eritma ionlarini boshqa ionlarni ochishga xalaqit bermasligi uchun niqoblashda ishlatish mumkin.

14.7. Kompleks birikmalarning fazoviy tuzilishi va izomeriyasi[29]

Bir xil ligandlar kompleks hosil qiluvchi atom atrofida simmetrik joylashadi. Koordinatsion son 2ga teng bo'lsa, kompleks birikma chiziqli ko'rinishda bo'ladi:

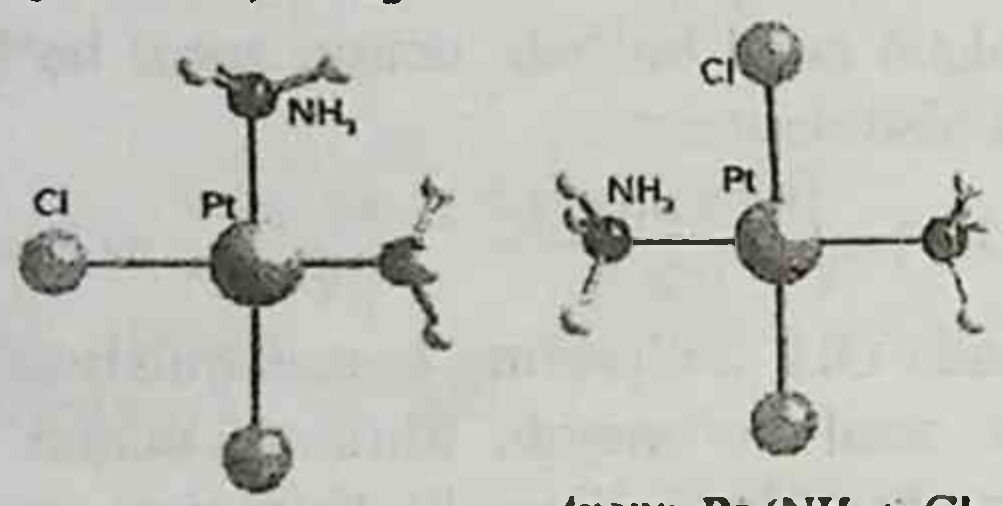
L ——Me------ L

Koordinatsion son 4ga teng bo'lsa, kompleks birikma tekis kvadrat yoki tetraedr shaklda bo'ladi:



tetraedr **yassi kvadrat**

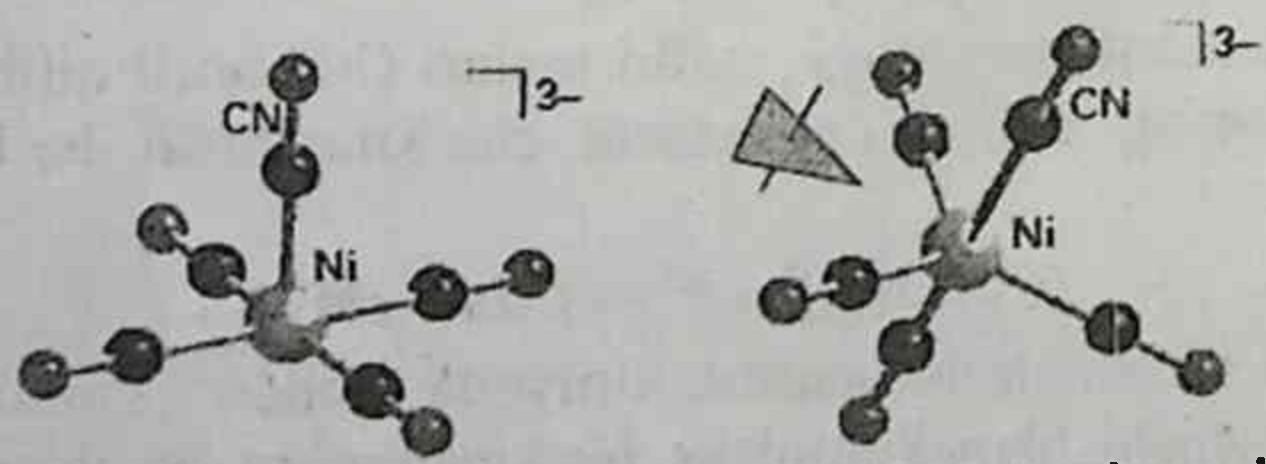
Tekis kvadrat shakliga ega bo'lsa, uning sis- va trans- izomerlari bo'ladi. Masalan: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.



sis-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ trans-$Pt(NH_3)_2Cl_2$

Izomerlar bir-biridan rangi, eruvchanligi, dipol momenti, reaksiyaga kirishish qobiliyati bilan farq qiladi.

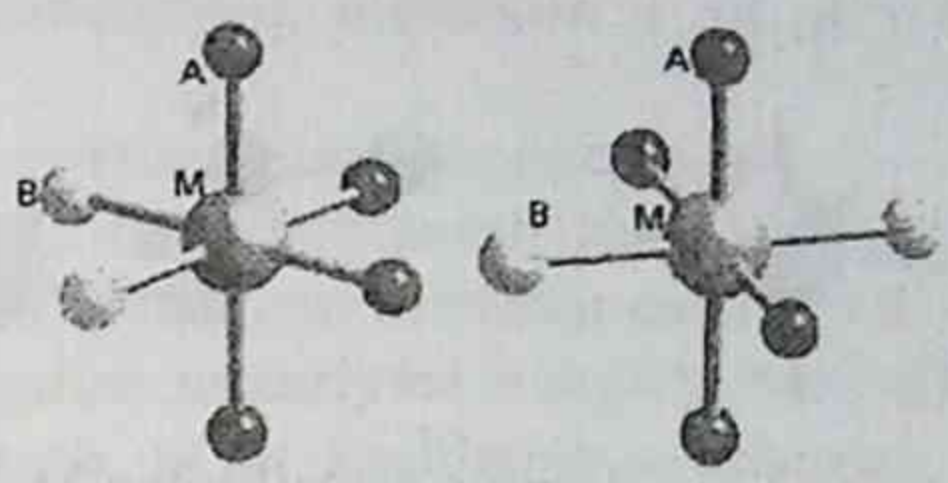
Agar koordinatsion son 5 ga teng bo'lsa, kompleks birikma shakli tekis piramida yoki trigonal bipiramida ko'rinishda bo'ladi. Bu shakl uchun ham 2 ta izomer mavjud.



$[Ni(CN)_5]^{3-}$ tekis piramida $[Ni(CO)_5]$ trigonal bipiramida

[29] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 211-212.

Koordinatsion son 6 bo'lsa, kompleks birikma oktaedrik shakilda:



sis-[MA_4B_2] trans-[MA_4B_2]

Geometrik izomeriyadan tashqari ichki sferada ligandlarning joylanishiga doir bo'lgan izomeriya ma'lum:

– **suvning ichki va tashqi sferada o'zgarishiga qarab** gidrat izomeriyani olsh mumkin:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2*H_2O$; $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl*2H_2O$;

– **ionizatsion izomeriya**; ionlarning ichki va tashqi sferada almashinishiga asoslangan:

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$; $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$.

– **koordinatsion izomeriyada** esa ligandning bir kompleks hosil qiluvchidan ikkinchisiga kochishi sodir bo'ladi:

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$; $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$.

4) **tarkibiga ko'ra** dimer yoki trimer holatda uchraydigan izomerlar:

$[Pt(NH_3)_4 2Cl_2]$; $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.

– **ambidentat ligandlar**[30]. Ambidentat ligandlar tarkibida bir nechta donor atomlar tutadi va metall bilan sharoitga qarab turli koordinatsiya amalga oshadi. Misol sifatida tiosianat ioni (NSC^-) olinishi mumkin. Metall atomida koordinatsiya oltingugurt atomi yoki azot atomi orqali yuzaga keladi. Ambidentat ligandlarda koordinatsiya yuzaga kelishi 14.17-rasmda keltirilgan. Ambidentat liganlarning metall bilan $M-NO_2^-$ (nitro)va $M-O-NO^-$ (nitrito) bog'larining hosil bo'lishini ko'rsatadi. Bu holatlarda hosil bo'lgan moddalar ham izomerlar hisoblanadi. Ambidentat izomerlarga $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$ birikmada Co-O- bog'i nitrito ioni bilan bog'langan bo'lsa qizil rangdagi birikma, agar bog'lanish Co-N- orqali yuzaga kelsa, sariq rangdagi birikma hosil bo'ladi.

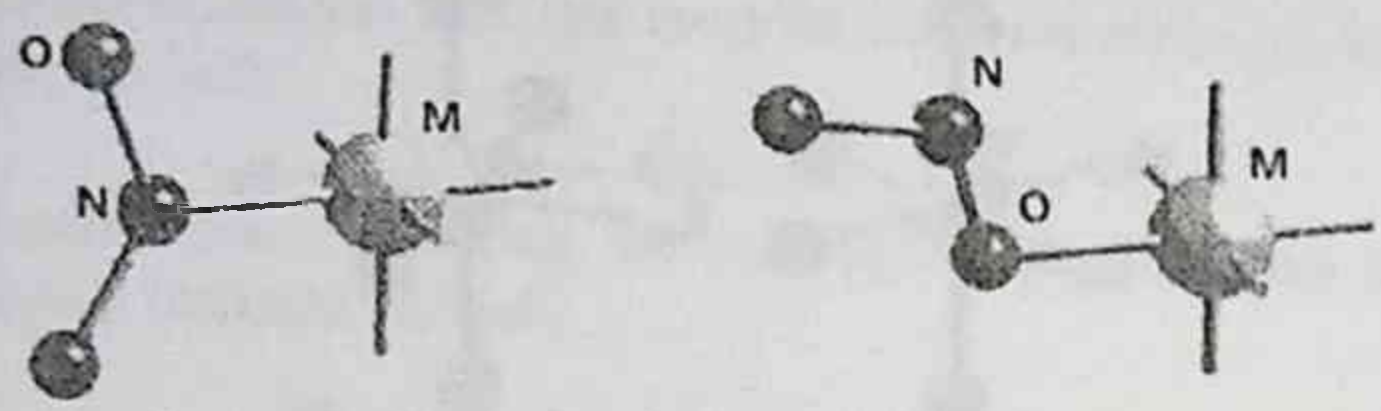
– **izomeriya va xirallik**[31]. Ikki o'lchamli kvadrat komplekslarga nisbatan uch o'lchamli oktaedrik komplekslarda juda ko'p xilma-xil

---

[30] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 202

[31] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-350-351 с.

izomeriya uchraydi. Oktaedrik komplekslar ham geometrik va ham optik izmerlarga ega.

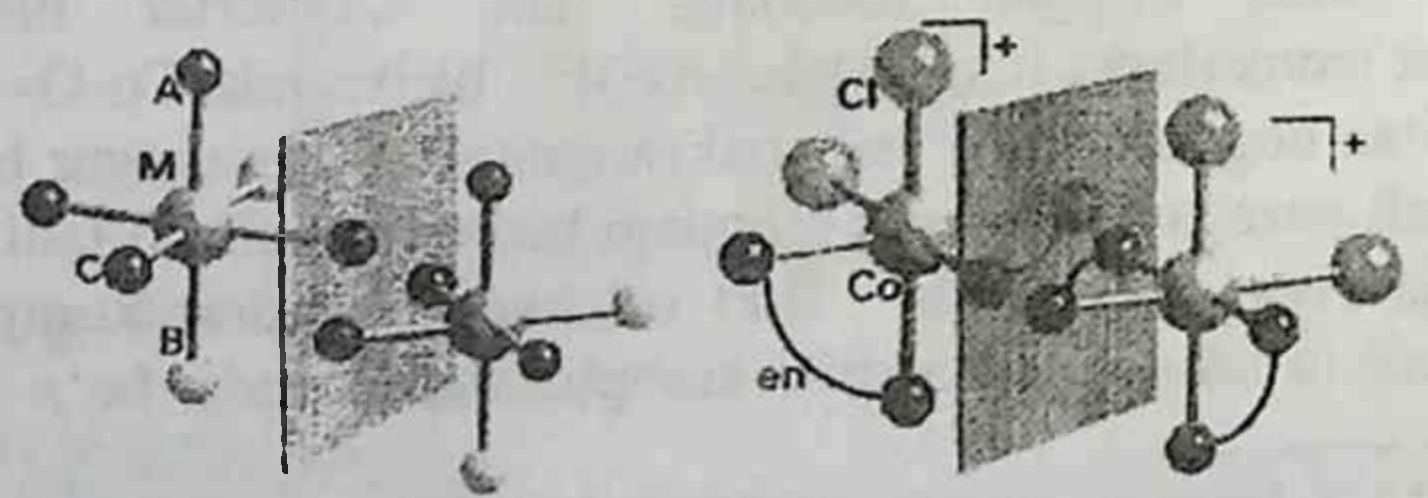


14.17-rasm. Ambidentat ligandlarning metall bilan M-NO_2^- va M-O-NO^- bog'larining hosil bo'lishi.

Xiral kompleks–o'zining oyna izomeriyasi bilan bir xil emas. Xiral juft kompleksinig yuzaga kelishi oynada chap va o'ng qo'lni ko'rinishi orqali ifodalanadi va anchagina uzoq mavjud bo'lish vaqtiga ega va ularni ajratib olish imkoniyati bor, bunday izomerlar optik izomerlar deyiladi. Birgalikda ikkita optik izomerlar enantiomerlar juftini hosil qiladi. Optik izomer deyilishiga sabab shuki, ular optik faol bo'ladi, enantiomerning biri nurning qutblanish tekisligini bir yo'nalishda bursa, ikkinchisi nurni o'sha burchakka, lekin butunlay boshqa yo'nalishda buradi.

$[MA_2B_2C_2]$ turdagi komplekslarda enantiomerlarning ko'rinishi 14.17-rasmda berilgan. Misol sifatida kobalt (III) birikmalarining etilendiamin bilan hosil qilgan komplekslarini olish mumkin. Bu birikmalar $[Co(En)_2Cl_2]^+$ ioni uchun sis va trans dixlorobis(etlendiamin) kobaltga tegishli bo'lib, oyna izomeri bilan mos kelmaydi, u optik faol, uzoq muddat mavjud va xiral kompleks hisoblanadi. Ayni paytda trans izomer simmetriya tekisligiga ega, o'zining oyna izomeriga mos tushadi u xiral emas, unda optik faollik kuzatilmaydi (14.18-rasm).

Enantiomerlarda nurning o'ngga yoki chapga burilishini belgilashda vintlarga (burama mix) qarash qulay. Kobaltning etilendiamin bilan kompleksida enantiomerlar nur burilishi aniqlanishi mumkin.



14.18-rasm. $[MA_2B_2C_2]$ turdagi komplekslarda enantiomerlarning ko'rinishi.

14.8. Kompleks birikmalarda kimyoviy bog'lanishning tabiati

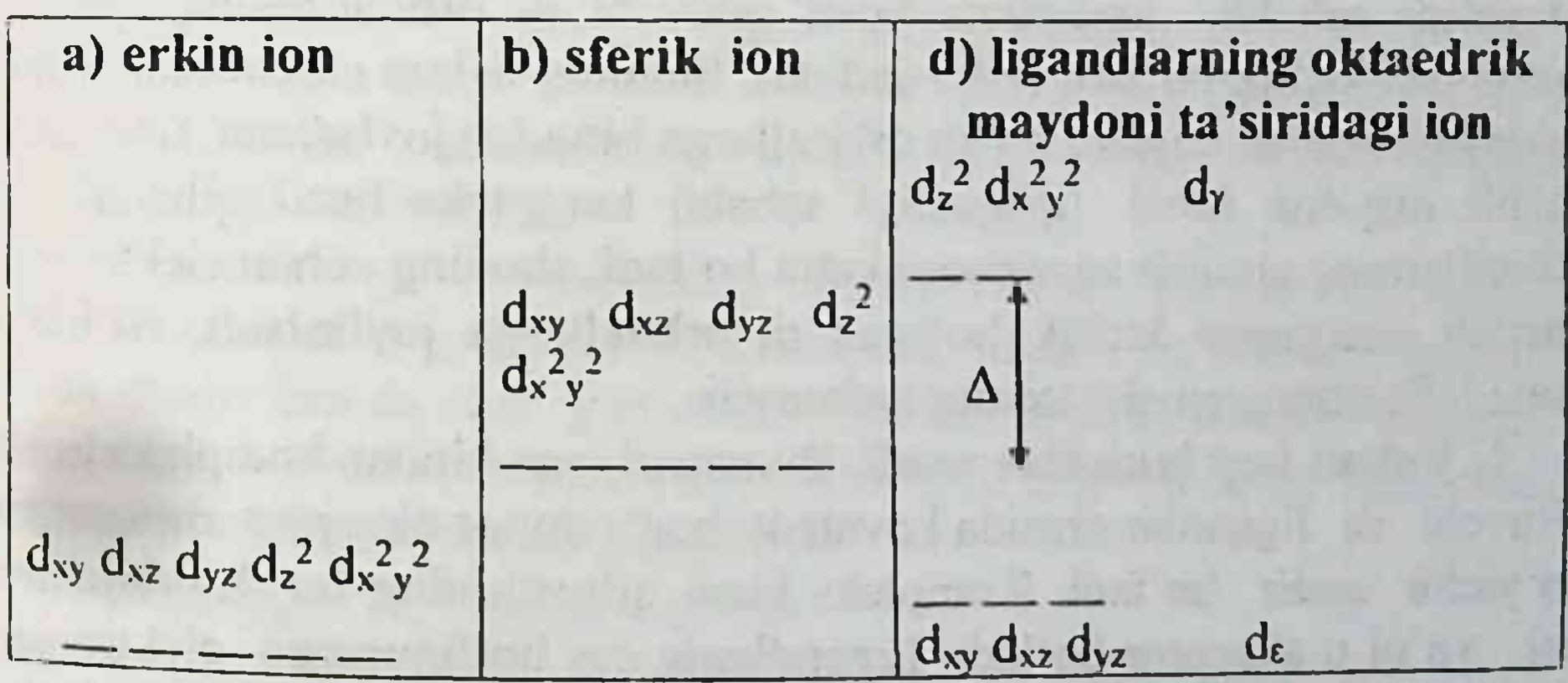
Kompleks birikmalarning tuzilishini 3 xil yo'l bilan tushuntirish mumkin.

1) kristall maydon nazariyasi;
2) valent bog'lanish usuli (VBU);
3) molekular orbitallar usuli (MOU).

1. Kristall maydon nazariyasi kompleks hosil qiluvchi va ligandlar orasidagi elektrostatik ta'sir kuchlariga asoslangan. Bunda kompleks hosil qiluvchining d-orbitallarining fazoviy shakli hisobga olinadi. Ligandlar hosil qilgan elektr maydoni kuchiga qarab kompleks hosil qiluvchining d-orbitallari har xil energetik orbitalga ajraydi. Shu tufayli kompleks birikmaning fazoviy shakli ham turlicha bo'ladi. Erkin ionda markaziy atomning d-orbitallari bir xil energiyaga ega bo'ladi:

Agar markaziy ion atrofida ligandlarning oktaedrik joylashuvi yuzaga kelsa, markaziy atomdagi dz^2 va d x^2y^2 ligandlarga nisbatan kuchliroq itarilishga uchrab ularning energiyalari doira maydon ta'siridagi iondan anchagina yuqori bo'ladi.

Ayni paytda, d_{xy}, d_{xz} va d_{yz} orbitallarning energetik holati doira maydon ta'siridan kuchsiz bo'ladi. Shu sababga ko'ra markaziy atomning d orbitallari oktaedrik maydon ta'sirida ikkiga bo'linadi(d_γ va d_ε). Bu energiyalarning farqi (Δ) – parchalanish energiyasi deyiladi. Bu qiymat kompleks birikmalarning yutilish spektrlari orqali aniqlanadi.



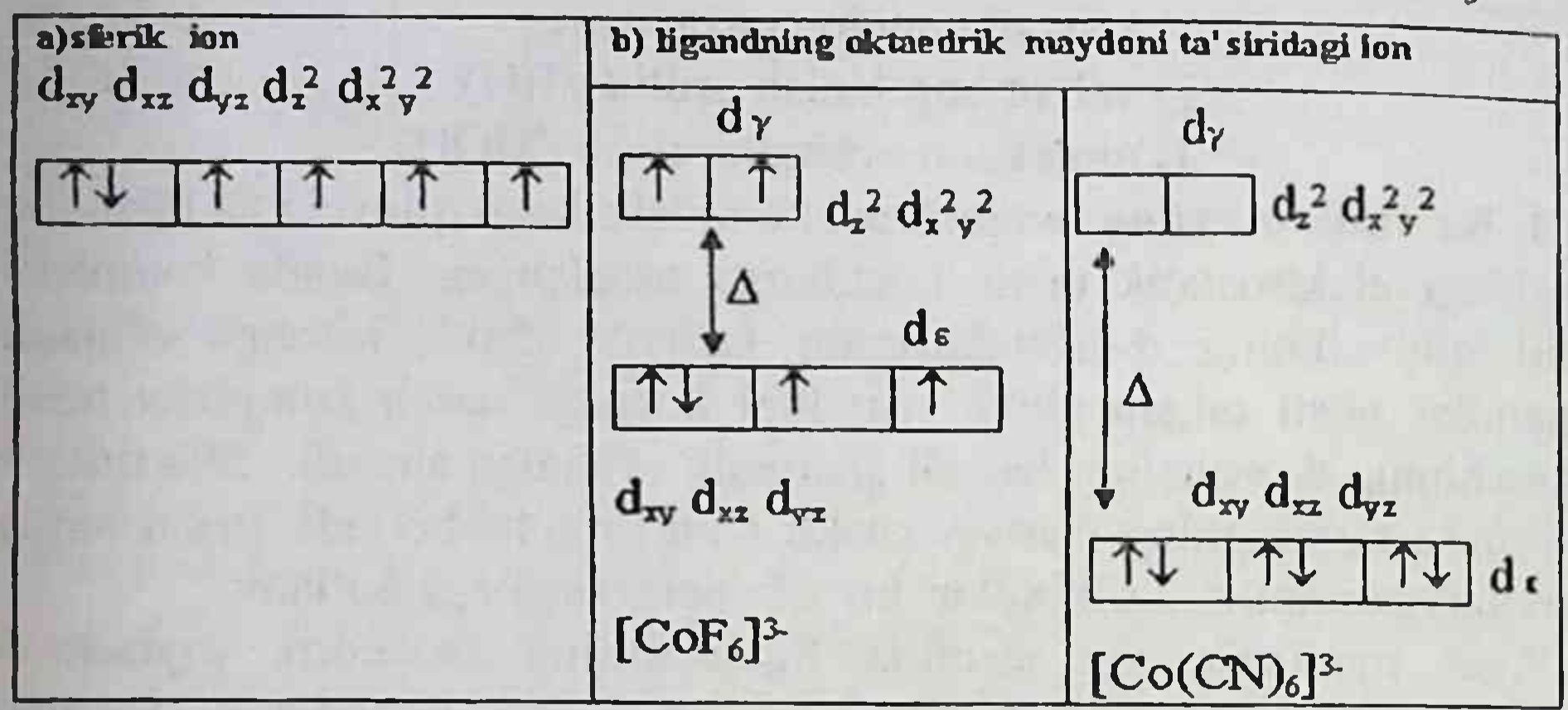
Ligandlar parchalanish spektrlarini qiymati bo'yicha quyidagi spektrokimyoviy qatorni hosil qiladi:

CO, CN^- > En > NH_3 > CSN^- > H_2O > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > J^-

Kuchli maydon | o'rtacha maydon | kuchsiz maydon

Kristall maydon nazariyasini $[CoF_6]^{3-}$ va $[Co(CN)_6]^{3-}$ ionlari uchun qo'llanilishi

14.3-jadval



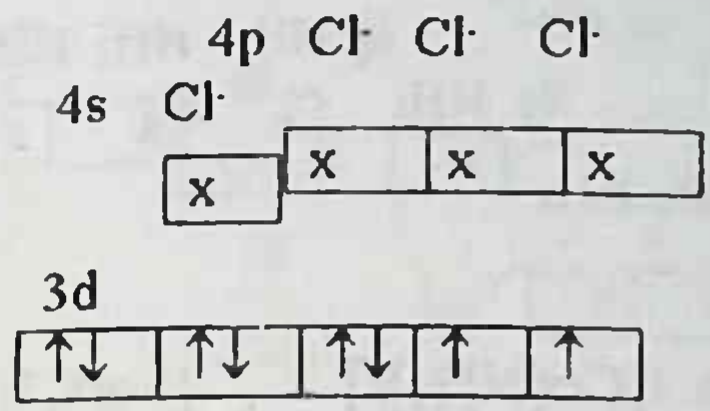
$[CoF_6]^{3-}$ paramagnit kompleks hosil qilishi va **$[Co(CN)_6]^{3-}$** ning diamagnit kompleks hosil qilish sababini ligandlarning spektrokimyoviy qatori asosida tushuntirish mumkin. CN^- ioni kuchli maydon hosil qiluvchi ligandlar qatorida joylashganligi uchun uning parchalanish energiyasi anchagina yuqori bo'ladi. $[CoF_6]^{3-}$ yuqori spinli kompleksga kirib paramagnit xossaga ega. **$[Co(CN)_6]^{3-}$** da bo'lsa elektronlarning joylashuvi boshqacha yuzaga keladi. F^- ioni kuchsiz maydon hosil qilganligi sababli kompleks hosil qiluvchi d- orbitallarning ajralish energiyasi kichik bo'ladi (14.3-jadval). Shuning uchun elektronlar Xund qoidasiga binoan dastlab bo'sh orbitallarga bittadan joylashadi. CN^- ioni kuchli maydon hosil qilganligi sababli kompleks hosil qiluvchi d-orbitallarning ajralish energiyasi katta bo'ladi, shuning uchun elektronlar dastlab energiyasi kichik bo'lgan d_ε orbitallarga joylashadi, natijada unda juftlashmagan elektronlar qolmaydi.

2. Valent bog'lanishlar usuli. Bu nazariyaga binoan kompleks hosil qiluvchi va ligandlar orasida kovalent bog' donor-akseptor mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi. Kompleks hosil qiluvchining bo'sh orbitallari bor, ya'ni u akseptor bo'ladi. Ligandlarda esa bo'linmagan elektronlar jufti bo'lib, uni kompleks hosil qiluvchining bo'sh orbitallariga joylashtiriladi, ya'ni ligandlar elektronlar donoridir. Ammiak molekulasida azot atomi sp^3 gibridlangan holda bo'lib, gibrid orbitallaridan birida bo'linmagan elektron jufti bor. Shu tufayli ammiak molekulasi H^+ ioni bilan NH_4^+ ni hosil qiladi va u tetraedrik konfiguratsiyaga ega.

$[NiCl_4]^{2-}$ ioni ham xuddi shunday tuzilishga ega. Bunda Cl^- ioni elektrondonor, Ni^{2+} ioni akseptor bo'ladi.

$Ni - 2e \rightarrow Ni^{2+}$ $\qquad K_2[NiCl_4]$

$3s^2 3p^6 3d^8 4s^2 \rightarrow 3s^2 3p^6 3d^8 4s^0$

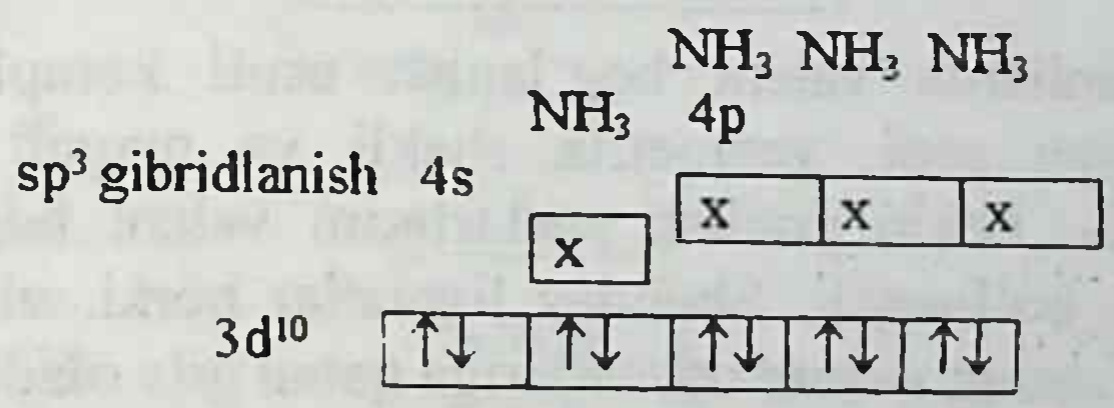


Cl- ionning elektronlari (x) 4s4p gibrid orbitallarga joylashuvi oqibatida $[NiCl_4]^{2-}$ ionida sp^3 gibridlanish yuzaga kelib, markaziy atom va uning atrofida ligandlarning joylanishi tetraedrik qurshovga ega bo'lib qoladi. 3 d orbitallardagi ikkita juftlashmagan elektron hisobiga bu kompleks birikma magnit xossaga ega.

$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ kompleks birikma ham tetraedrik tuzilishga ega:

$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$ $\qquad 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 \rightarrow 3s^2 3p^6 3d^{10}$

$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$



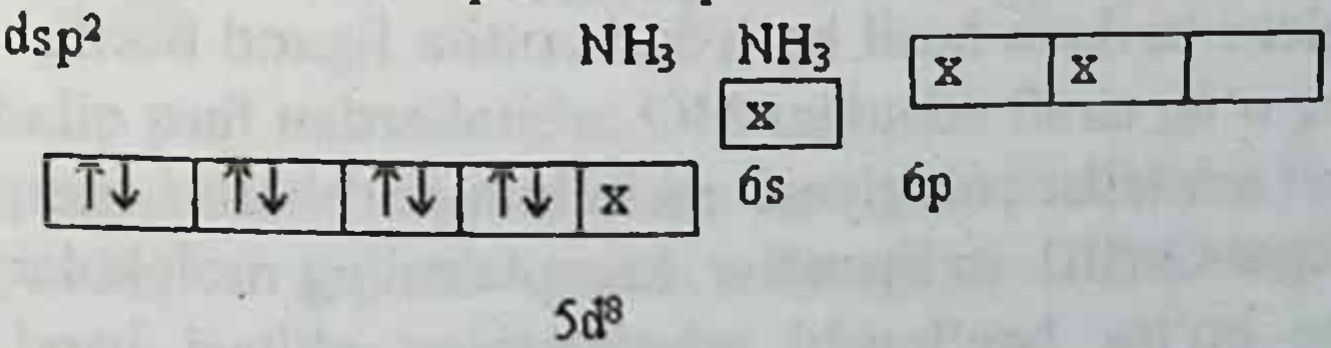
Bu holatda Zn^{2+} ioni uchun 3d orbitallar band, shuning uchun gibridlanish sp^3 hisoblanadi.

Agar atomdagi d- orbitallarning to'rttasi band bo'lgan ionlarda, koordinatsion soni 4 ga teng bo'lsa, bitta d, bitta s va ikkita p-orbital ishtirok etadi. Bunda dsp^2 gibridlanish bo'lib, molekula tekis kvadrat shakliga ega bo'ladi. Markazda kompleks hosil qiluvchu ion, ligandlar bo'lsa kvadratning uchlarida joylashadi:

$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ $\qquad Pt - 2e \rightarrow Pt^{2+}$

$5s^2 5p^6 5d^9 6s^1 \rightarrow 5s^2 5p^6 5d^8 6s^0 6p^0$

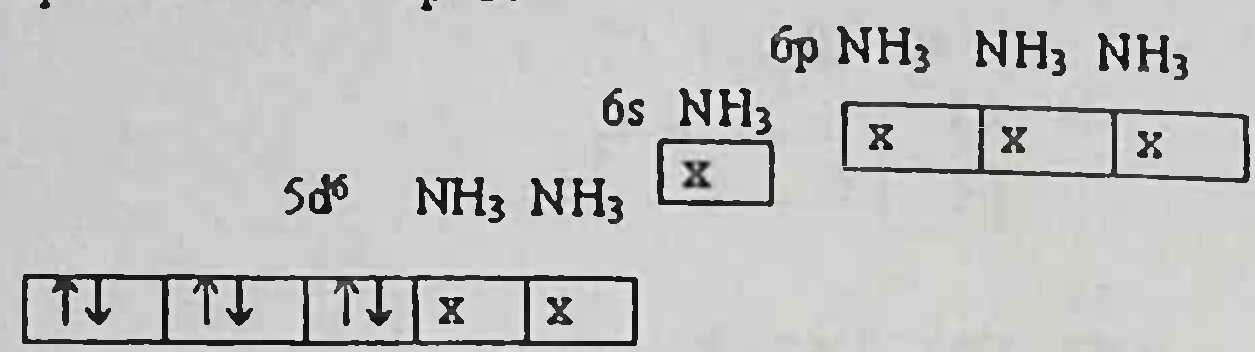
Gibridlanish dsp^2



Koordinatsion son 6 ga teng bo'lganda d^2sp^3 gibridlanish bo'ladi. Kompleks birikma oktaedr shaklida bo'lib, ligandlar oktaedr uchlarida joylashgan:

$[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ $\quad Pt - 4e \rightarrow Pt^{4+}$

$5s^2 5p^6 5d^9 6s^1 \rightarrow 5s^2 5p^6 5d^6$

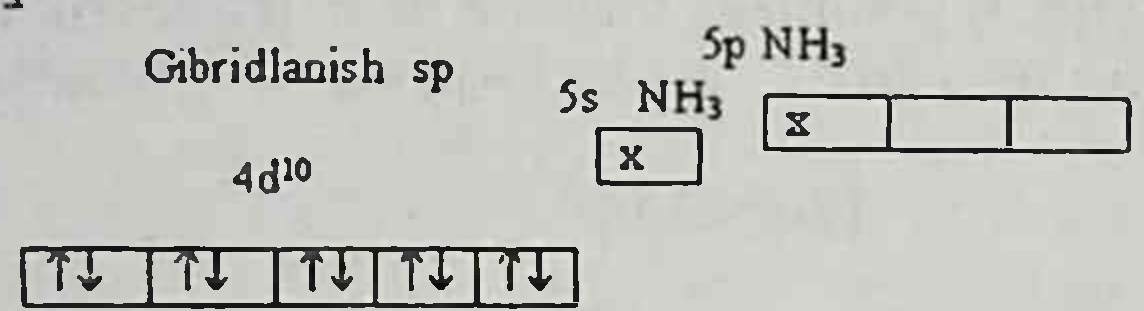


Shunga o'xshash konfiguratsiya $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3+}$ larda ham kuzatiladi.

Agar koordinatsion son 2 ga teng bo'lsa, sp gibridlanish kuzatiladi, chiziqli konfiguratsiya amalga oshib:

$Ag \rightarrow Ag^+$

$[Ag(NH_3)_2]Cl \quad 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1 \rightarrow 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0 5p^0$

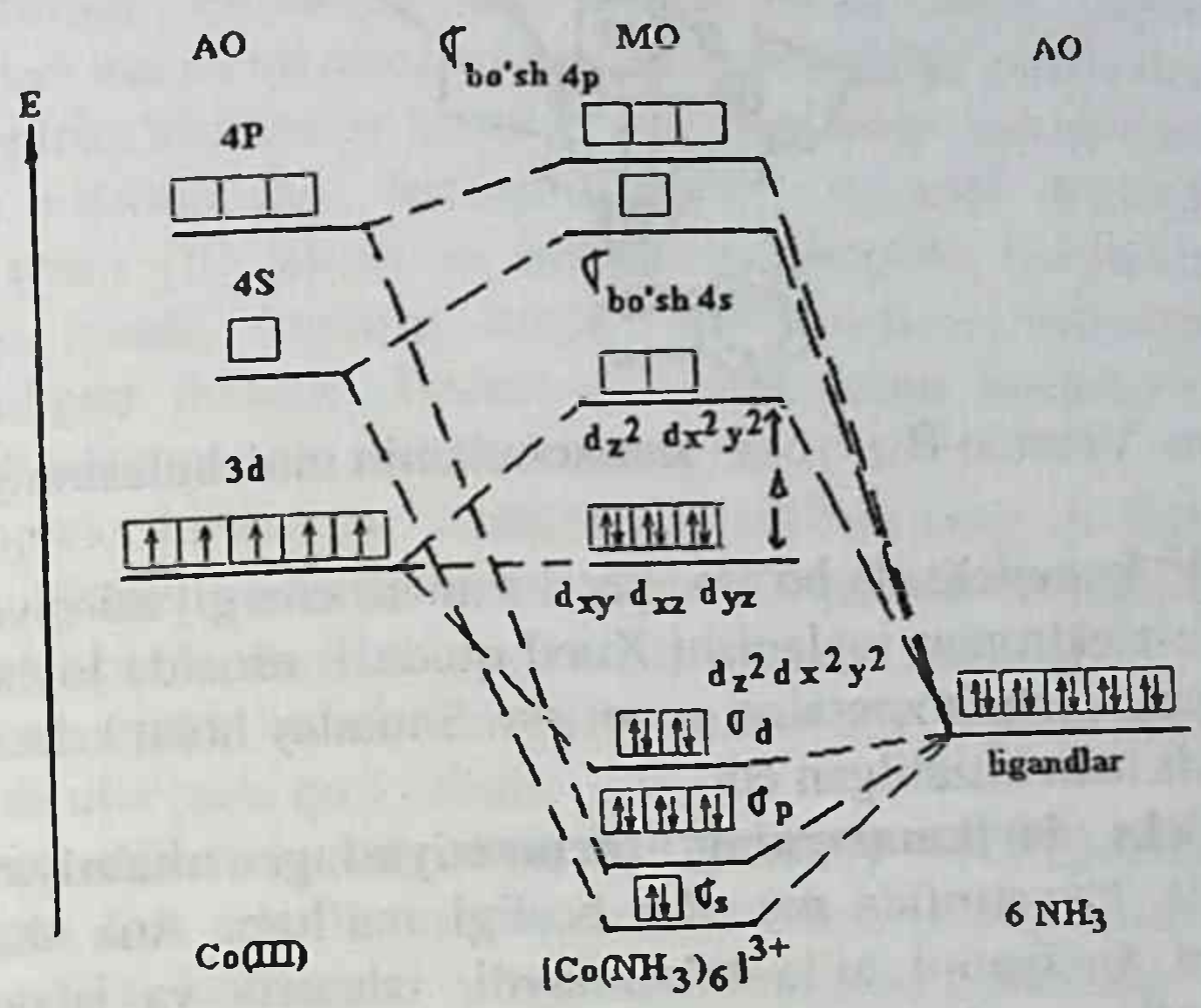


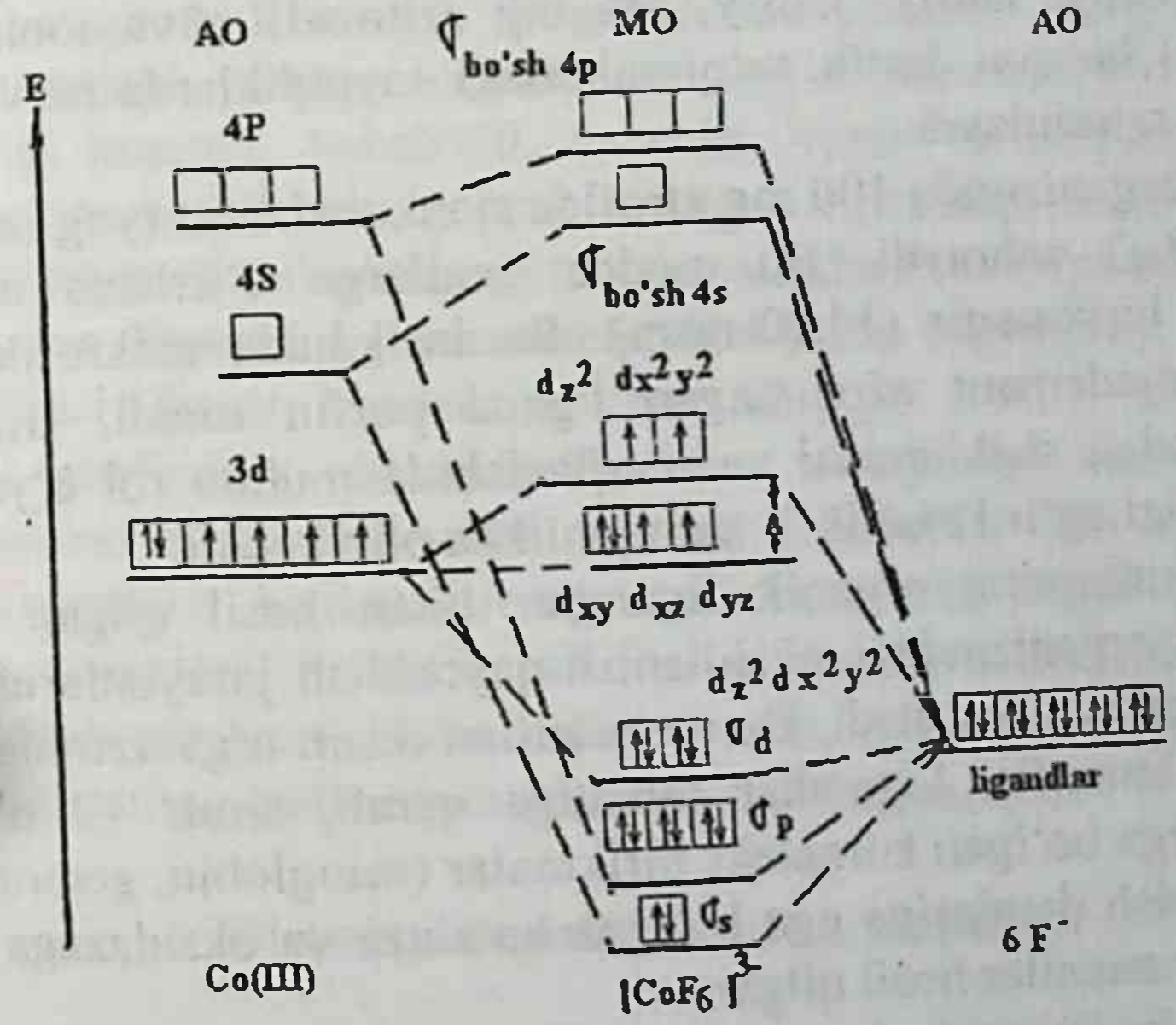
Bu misollarda valent bog'lanish usuli kompleks birikmalarning koordinatsion soni, geometrik shakli va magnit xossalarini to'g'ri tushuntiradi. Lekin yutilish spektrlarini valent bog'lanish usuli bilan tushuntirib bo'lmaydi. Shunday ligandlar borki, ular metalldagi elektronlarni o'zining vakant orbitallariga qabul qila oladi.

PF_3 yoki $SnCl_4$ ioni o'zining bo'shashtiruvchi orbitallariga CO, NO kabi molekulalarni qabul qila oladi. Bu kompleks birikmalarning tuzilishini molekular orbitallar nazariyasi tushuntirib beradi.

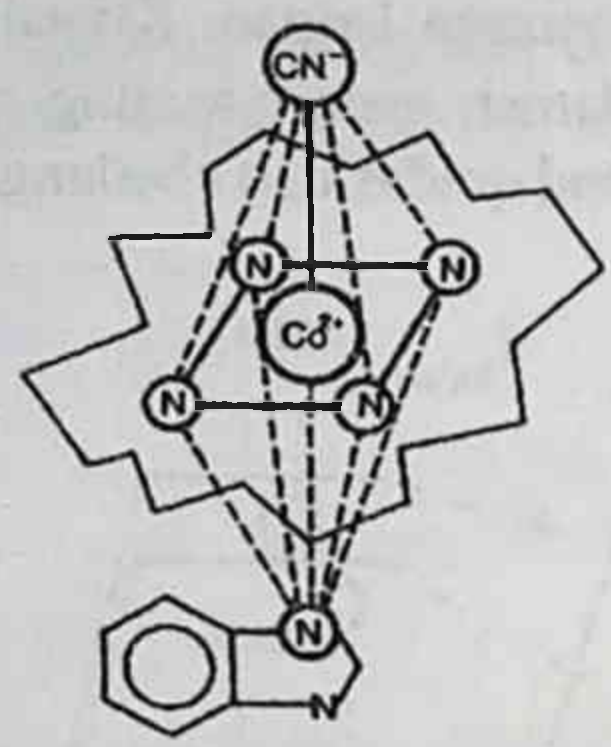
Molekular orbitallar usuli. Metallarning komplekslari uchun molekular orbitallardagi (MO) energetik pog'onalar diagrammasi oddiy ikki atomli yoki ko'p atomli molekulalardan keskin farq qiladi. Agar $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ va $[CoF_6]^{3-}$ anionlar uchun ham MO usuli qo'llanganda o'sha atom orbitallardagi (AO) holatlardan foydalaniladi (14.19-rasm). Chap tarafda Co^{3+} ning 3d-, 4s- va 4 p- atom orbitallari keltirilgan. Kompleks birikma hosil bo'lishida oltita ligand borligi uchun diagrammaning o'ng tarafi odatdagi MO orbitallardan farq qiladi. Ligandlar joylashgan orbitallar energiyasi metallning orbitallar energiyasidan farq qiladi. Agar Co(III) va ligandlar kompleksning molekular orbitallarida joylashgan bo'lsa, bog'lovchi orbitallarning oltitasi band bo'lib, metall -

ligand orasida oltita bog‘ yuzaga kelgan. Kristall maydon nazariyasida ko‘zda tutilgandek parchalanish energiyasining qiymati (Δ) ancha farq qilgani uchun elektronlar Xund qoidasidan chetlangan holatda joylashgan.





14.19-rasm. Molekular orbitallar usulida past spinli $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ va yuqori spinli $[CoF_6]^{3-}$ komplekslarining energetik diagrammalari tuzilishi.



14.20-rasm. Vitamin B_{12} yoki siankobalamin molekulasining tuzilishi.

$[CoF_6]^{3-}$ kompleksida bo'lsa parchalanish energiyasi qiymati ozligi uchun ham elektronlar joylanishi Xund qoidasi asosida joylashgan. Bu kompleksning magnit xossalari yuqoridir. Shunday holat kristall maydon nazariyasida ham kuzatilgan edi.

Kompleks birikmalarning farmatsiyadagi ahamiyati. Odam organizmida 3% atrofida metallar borligi ma'lum. Ana shu metallar inson hayot faoliyatini to'la ta'minlaydi. Ishqoriy va ishqoriy - yer metallari kaliy, natriy, kalsiy, magniy eritmada akva ionlar holatida uchraydi. Ular qon, limfa, to'qimalardagi suyuqliklarda nerv impulslari harakatini ta'minlaydi.

Odam organizmida 100 mg atrofida siankobalamin (yog'da eriydigan vitamin B_{12}) uchraydi. Bu modda gemlarga o'xshash makrosiklik kompleks birikmadir (14.20-rasm). Bu birikmada makrosiklik ligand sifatida tetradentant azot tutgan ligand porfin turadi. B_{12} vitamini eritrositlarning shakllanishi va rivojlanishida muhim rol o'ynaydi. B_{12} yetishmasligi og'ir kasallik – kamqonlikka olib keladi.

d-elementlarning organik ligandlar bilan hosil qilgan kompleks birikmalari organizmdagi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida katalizator sifatida ishtirok etadi. Bu metallardan odam organizmida eng ko'p tarqalgani temirdir. Ligandlar tabiatiga qarab, temir +2 oksidlanish darajasiga ega bo'lgan kompleks birikmalar (mioglobin, gemoglobin) va +3 oksidlanish darajasiga ega bo'lgan katalaza va oksidazaga o'xshash kompleks fermentlar hosil qilgan.

O'simliklar hayotidagi muhim modda xlorofill ham tuzilishi jihatidan gemoglobinga o'xshab ketadi, lekin bu birikmada kompleks hosil qiluvchi ion Mg^{2+} hisoblanadi.

Saraton kasalligidagi xavfli o'smalarning o'sishini platina(II) kompleks birikmalari sekinlashtirishi aniqlangan (sis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$). Iridiyning kompleks birikmalari $(NH_3)_2[IrCl_6]$ ham saraton kasalligida foyda beradi. Oltinning α-tiospirtlar bilan hosil qilgan kompleks birikmalari esa sil va moxov kasalligini davolshda qo'llaniladi.

Kompleks birikmalar holatida juda ham ko'p dori moddalari ma'lum. Ulardan vitamin B_{12}, feramid, koamid, krizanol, temir(III) glitserofosfati, temir (II) laktati va boshqalar kompleks birikmalar holatidagi dorilarga kiradi. Ayniqsa, temir yetishmaydigan anemiya kasalligida ishlatiladigan feramid Toshkent farmatsevtika institutining markaziy ilmiy laboratoriyasida ishlab chiqarilgan.

Kompleks birikmalar farmatsevtik tahlilda keng qo'llaniladi. Nesler reaktivi, vismut va temir birikmalarini aniqlashda ishlatiladi.

Kompleks birikmalar yordamida platina metallari, oltin, kumush, mis, xrom, nikel, kobalt olinadi va tozalanadi. Siyrak-yer elementlarini ajratishda ular juda qo'l keladi.

Azizov Manon Azizovich (1913-1987) – O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan arbobi, kimyo fanlari doktori, professor. U Toshkent farmatsevtika institutida yangi koordinatsion birikmalar olish va ular orasidan istiqbolli fiziologik faol moddalar yaratish borasida dunyoga mashhur maktab yaratgan olimdir. Hozirgi kunda M.A.Azizov maktabi tomonidan koamid, kobalt-30, feramid, kupir va boshqa preparatlar anemiya, qon kasalliklari, gepatit, vitiligo, sil, radioprotektor preparatlar sifatida keng qo'llanilmoqda va turli kasalliklarda tavsiya etilgan.

Parpiyev Nusrat Ag'zamovich(1931-yilda tug'ilgan). O'zbekiston Respublikasi fanlar akademiyasining haqiqiy a'zosi, kimyo fanlari doktori, professor. Mamlakatimizda anorganik kimyo fanining koordinatsion birikmalar sohasida ilmiy izlanishlar olib boruvchi yirik olim. Kompleks birikmalarning tuzlishi, fiziko-kimyoviy xossalari, biologik xossalari, katalitik ta'sirini o'rganish bilan shug'ullanuvchi yirik maktab yaratgan. N.A. Parpiyev yaratgan koordinatsion birikmalar xalq xo'jaligining turli sohalarida keng qo'llanilmoqda.

14-bobga tegishli savol va masalalar

1. Quyidagi kompleks birikmalarni nomlang:
$[Pd(H_2O)(NH_3)_2Cl]Cl$;
$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$; $[Co(H_2O)(NH_3)_4CN]Br_2$;
$[Pb(NHa)_3Cl]Cl$; $K_4[Fe(CN)_6]$; $Na_2[PdJ_4]$;

$K_2[Pt(OH)_5Cl]$; $K_2[Cu(CN)_4]$.

2. Hosil bo'luvchi kompleks birikmaning cho'kma ekanligini hisobga olgan holda quyidagi reaksiyalarni molekular va ionli shaklda yozing.

a) $K_4[Fe(CN)_6] + CuSO_4 =$

b) $Na_3[Co(CN)_6] + FeSO_4 =$

d) $K_3[Fe(CN)_6] + AgNO_3 =$

3. Quyidagi kompleks birikmalarning formulalarini yozing:

a) kaliy ditsianoargentat; b) geksaaminnikel (II)xlorid; d) natriy geksatsianoxromat (III); e) geksaaminkobalt (III) bromid; f) tetraaminkarbonatxrom (III)sulfat; g) diakvatetraaminnikel (II)nitrat; h) magniy triftorogidroksoberillat.

4. $[Ag(CN)_2]^-$ ionining beqarorlik konstantasi $1x10^{-21}$ ga teng. Tarkibida 0,06 mol /l $K[Ag(CN)_2]$ va 0,01 mol /l KCN bo'lgan eritmadagi kumush ionining konsentratsiyasini hisoblang. (J: $[Ag]^+ = 5x10^{-19}$ mol/l).

5. Quyidagi kompleks birikmalarda markaziy ionning zaryadini hamda ularning koordinatsion sonini aniqlang.

$K_4[Fe(CN)_6]$; $[Ni(NH_3)_5Cl]Cl$;

$Na[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$; $[Cr(H_2O)_4Br_2]NO_3$; $K[AuCl_4]$; $K_2[Hg(CN)_4]$.

6. Quyidagi elektroneytral kompleks birikmalarni nomlang.

$[Cr(H_2O)_4PO_4]$; $[Cu(NH_3)_2(SCN)_2]$;

$[Pd(NH_2OH)_2Cl_2]$; $[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3]$;

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$.

7. Quyidagi reaksiyalarning qaysi birlari borishi mumkin? Reaksiya tenglamalarini molekular va ionli shaklda yozing.

a) $K_2[HgJ_4] + KBr =$

b) $K_2[HgJ_4] + KCN =$

d) $[Ag(NH_3)_2]Cl + K_2S_2O_3 =$

e) $K[Ag(CN)_2] + K_2S_2O_3 =$

f) $K[Ag(CN)_2] + NH_3 =$

g) $[Ag(NH_3)_2]Cl + NiCl_2$

h) $K_3[Cu(CN)_4] + Hg(NO_3)_2 =$

8. Tarkibida 0,1 mol $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ va 1 mol ammiak tutgan 1 l eritmaga a) $1x10^{-5}$ mol KBr qo'shilsa; b) $1x10^{-5}$ mol KJ qo'shilsa cho'kma tushadimi? $EK_{AgBr} = 6x10^{-13}$; $EK_{AgJ} = 1,1x10^{-16}$; $K_{beq}[Ag(NH_3)_2]^+ = 6,8x10^{-8}$.

(J: a) ha; b) yo'q).

9. Valent bog' lanish usulida kompleks ionlarning magnit xossalarini tushuntiring: $[Fe(CN)_6]^{3-}$ va $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Bu ionlar hosil bo'lishida atom orbitallarining qanday gibridlanishi kuzatiladi?

10. Kompleks birikmalar dissotsialanishiga qrab kompleks kislotalarga, asoslarga, tuzlarga va noelektrolitlarga bo'linadi. Quyidagi mod-

dalar kompleks birikmalarning qaysi turiga kirishini ko'rsatib, ularni nomlang hamda barqarorlik konstantasi ifodasini yozing: $[Ag(CN)_2]OH$, $(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$, $H_2[SiF_6]$, $[Co(NH_3)_3Cl_3]$.

11. Kompleks birikmalarning dissotsialanish tenglamalarini tuzing: $K_2[Co(CN)_4]$, $[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$, $[Co(H_2O)_5Cl]SO_4$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Kompleks ionlar uchun beqarorlik konstantalari ifodasini yozing.

14. Kompleks birikmalarning koordinatsion formulalarini yozing. Kompleks birikmalarning koordinatsion sonini 4 ga teng deb oling. Ularni nomlang. $CuSO_4 \cdot 4NH_3$; $Zn(OH)_2 \cdot 2KOH$;

$HgJ_2 \cdot 2KJ$;$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2NaCH_3COO$.

13. Empirik formulasi $CrCl_3 \cdot 5H_2O$ bo'lgan kompleks birikmada xromning koordinatsion sonini 6 ga tengligini hamda $AgNO_3$ uning 1 molidan 2 mol AgCl ni cho'ktirishi ma'lum bo'lsa, bu kompleks birikmaning formulasini yozib, uni nomlang.

14. Kompleks birikmalarning reaksiya tenglamalarini yozing:

$KJ + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow$

$FeSO_4 + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow$

15. Dorivor moddalarda kaliy tuzlari borligini tekshirish, ularga $Na_3[Co(NO_2)_6]$ qo'shilganda oq kristall cho'kma hosil bo'lishiga asoslangan. KCl bilan $Na_3[Co(NO_2)_6]$ reaksiyasini yozing. Hosil bo'lgan kompleks birikmani nomlang va lining beqarorlik konstantasi ifodasini yozing.

16. Empirik formulasi $CoClSO_4 \cdot 5NH_3$ bo'lgan moddaga 2 ta kompleks birikma mos keladi. Ularning birida eritmasiga $BaCl_2$ qo'shilsa, $BaSO_4$ cho'kmaga tushadi. $AgNO_3$ qo'shilsa, cho'kma hosil bo'lmaydi. Ikkinchisiga esa $AgNO_3$ qo'shilsa, AgCl cho'kmaga tushadi. $BaCl_2$ qo'shilsa, cho'kma tushmaydi. Har ikkala kompleks birikmalarning formulalarini yozib, ular AgCl, $BaSO_4$ cho'kmalarni hosil qilish reaksiya tenglamalarini yozing. Bu kompleks birikmalarda izomeriyaning qaysi turi kuzatiladi?

17. Kompleks hosil bo'lish reaksiyalarini tugallab, ularni nomlang:

$Hg(NO_3)_{2(eritma)} + KJ_{mo'l} \rightarrow$

$BeSO_{4(eritma)} + NaOH_{mo'l} \rightarrow$

$AgCl + Na_2S_2O_{3mo'l} \rightarrow$

$Fe(OH)_3 + KCN_{mo'l} \rightarrow$

15-bob. NANOZARRACHALAR, NANOKIMYO, NANOTEXNOLOGIYA ASOSLARI[32]

Nanometr o'lchamdagi zarrachalar turli fan yo'nalishida tadqiqotchilar e'tiborini oxirgi 15-20 yilda jalb eta boshladi. Bu yo'nalish XX asrning 90-yillarida qizg'in rivojlandi.Kimyogarlarni nanozarrachalarga qiziqishining bir qancha sabablari bor. Ularda eng muhimi davriy jadvaldagi elementlarning nanozarralarini tekshirish odatdagi ma'lum qonuniyatlar bilan tushuntirb bo'lmaydigan yangi hodisalarga olib keladi. Tajribalardan olingan materiallar asosda nanokimyo 10 nm kichik bo'lgan zarrachalarni olish, xossalarini o'rganish, reaksion qobiliyatini baholash, ulardan olgan to'plamlarni turli tarafdan o'rganishni o'z ichiga oladi.10 nm o'lcham albatta shartli hisoblanadi. Nanokimyo obyektlari qatoriga bir, ikki va uch o'lchamli fazoda hosil bo'ladigan pardalar, naylar, simlar ham e'tiborga olinib, bu o'lchamdan yuqori bo'lgan materiallarni mikroskopik jismlar qatorida o'rganadi. Shu nuqtayi nazardan uglerod asosidagi nanozarralarga alohida e'tibor berilmoqda. Metalldan iborat yadrolar, klasterlar, metallarning nanozarralari bu fanning obyektlari qatorida mustahkam o'rin olgan.

15.1. Asosiy tushunchalar

Eng e'tiborli tarafi nanofan fizika, kimyo va biologiya fanlari chegarasida shakllangan va rivojlanayotgan fan bo'lib makrojismlardan mikrojismlarga o'tilgan sari 1-10 nm o'lchamda alohida birikmalar va ulardan olingan tizimlarning fiziko-kimyoviy xossalarida sakrash bilan xossalar o'zgarishi e'tiborga olinadi. Nanokimyoda ikkita muhim yo'nalish mavjud. Birinchisi ko'p bo'lmagan atomlar to'plamida zarralarning kimyoviy xossalari va reaksion qobiliyatini belgilash hisoblanadi. Ikkinchi yo'nalish nanozarralarning olinishi, shakllarini modifikatsiya qilish, barqarorlash, yo'naltirilgan o'z-ozini qurish va yanada murakkab nanotizimlarni yuzaga keltirishdir. Bunda asosiy e'tibor zarrachalarning o'lchami va shaklini o'zgarishini boshqarish yordamida strukturalarni xossalarini o'zgarishiga erishish yo'llarini tanlash bo'ladi.

---

[32] Г.Б.Сергеев Нанохимия: Учебное пособие/Г.Б.Сергеев.-3 изд.-М.:КДУ,2009.-336 с.

Nanozarralar 1 dan 100 nm gacha bo'lgan molekular va sochiluvchan moddalardagi xossalardan keskin farq qiluvchi har qanday jism tushuniladi[33].

Nanofan 1 dan 100 nm gacha bo'lgan jismlarning xossalarini o'rganuvchi fandir. O'zida bir-biridan 0,3 nm uzoqlikda joylashgan va o'zida asos juftlarning ketma-ket kelish tartibi orqali ma'lumot to'plash xossasiga ega bo'lgan DNK eng mukammal nanojismlardan biri hisoblanadi.

Nanotexnologiya fan va texnologiya sifatida XX asrning 2-yarmida shakllana boshladi. **Gerd Binig** va **Genrix Rohrer** nusxa ko'chiruvchi tunnel mikroskopi yaratgandan so'ng bu sohada katta o'zgarish ro'y berdi. 1986-yili ular bu kasfiyot uchun Nobel mukofotiga sazovor bo'lishdi. Keynchalik nusxa ko'chirish zondi (uchi yoki ignasi) sirtda atomlarning qayta guruhlashga imkon berdi. Bu esa nanoo'lchamdagi tuzilmalarni tavsiflash imkonini va nanozarrachalar qurish va namoyish etish imkoniyatini yaratdi.

Nanotexnologiya bo'lsa kerakli maqsadlarda nanoo'lchamdagi jismlarning olinishini ta'minlaydigan materiallarni ishlash va olish majmualari texnologiyasidir.

Klaster–ko'p bo'lmagan atomlar tutadigan zarrachalar to'plami.

Kvant nuqta–yarim o'tkazgich va bo'lakchalardan iborat zarrachalar, ularning zaryad tashuvchi va eksitonlarining xossalariga kvant chetlanishlar ta'sir etadi.

Atomlardan hosil bo'lgan metall nanozarralarning kimyoviy va fizik xossalarini o'zgarishi zarralardagi atomlar, ularning shakli va yuzaga kelish usuliga bog'liq ravishda ma'lum davriylik borligidan dalolat beradi. Bu borada D.I.Mendeleyev davriy jadvali bilan metallarning nanozarralari va klasterlari tutgan geometrik va elektron jadvallar tuzishga urinishlar amalga oshitilmoqda. Natriy atomlari misolida Na_3, Na_9, Na_{19} bir valentli ekanligi, galogensimon klasterlar Na_7 va Na_{17} yuqori faol ekanligi ko'rsatilgan. Yopiq elektron qavatlarga ega bo'lgan Na_2, Na_8, Na_{18}, Na_{20} faolligi kam ekanligi ma'lum bo'ldi. Yuqorida bayon etilgan qonuniyatlar kichik klasterlar xossalarining elektron tuzilishga bog'liqligi bu zarrachalar ishtirok etadigan yangi kimyoviy jarayonlar yuzaga kelishi mumkinligini ko'rsatadi.Tarkibida bir necha ming atomlar bo'ladigan natriy klasterlarida ma'lum geometrik joylashuv va yopiq qavatlarda inert gazlarga o'xshash xossalar paydo bo'lishi aniqlandi.

---

[33] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 654.

Yaqin yillar ichida nanotexnologiya shiddat bilan rivojlanishi nano-o'lchamdagi strukturalar va ularning xossalarini o'rganish imkoniyati yanada ortadi.

15.2 Nanozarrachalar olish va ularni barqarorlash

Nanozarrachalar olishning barcha usullari ikkita guruhga bo'linishi mumkin. Birinchi usulga juda past haroratdagi kondensatsiya usullarini, kimyoviy, fotokimyoviy va radiatsiya ta'siridagi qaytarish va lazer yordamida bug'latish usullarini olish mumkin. Ikkinchi xil usullarga nanozarrachalardan nanomaterial va nanokompozitlar olishni ko'zda tutadi. Bularga mexanokimyoviy maydalash, gaz fazadan kondensatsiyalash, plazmokimyoviy usullarni kiritsa bo'ladi.

1857-yil Maykl Faradey $AuCl_4$ ni P bilan qaytarishda CS_2 eritmasida qizil rangda oltinning nanozarralari hosil bo'lishini kuzatgan. Oltingugurtni(S) oltin bilan kimyoviy bog' hosil qilishida tiollar barqarorlobchi moddalar hisoblanadi. Hosil bo'lgan nanozarrachalar o'lchami 1,5 -5,2 nm o'lchamda hosil bo'ladi.

$$[AuCl_4]-(aq)+N(C_8H_{17})_4+(er-chi)\rightarrow N(C_8H_{17})_4^{+}(er-chi)+[AuCl_4]^{-}(er-chi)$$

$$m[AuCl_4]-(er-chi)+nC_{12}H_{25}SH(er-chi)+3me^{-}\rightarrow 4mCl^{-}(err-chi)+[Au_m(C_{12}H_{25}SH)_n](er-chi$$

$[Au_m(C_{12}H_{25}SH)_n]$nanozarracha metilbenzin (toluin) hosil qilingan. Barqarorlovchi modda $C_{12}H_{25}SH$

Uning miqdori metallga nisbatan turlicha olinganda nanozarrachaning o'lchamini[34] belgilash imkoniyatini beradi.

GaN, GaP, GaAs, InP, InAs, ZnO, ZnS, ZnSe, CdS va CdSe larning nanozarralari, ularning kristallarini o'stirish orqali olinishi mumkin. Masalan CdSe ni olinishi. Trioktilfosfin va selen tutgan manbada dimetilkadmiy eritiladi. Eritma reagent turadigan idishga quyiladi va qattiq chayqatiladi. Xona harorati pasaytirilganda CdSe kvant nuqtalari paydo bo'la boshlaydi. Keyin harorat oshiriladi, asta-sekin kristall o'sa boshlaydi. Zarrachalar o'lchami 2-12 nm ni tashkil etadi.

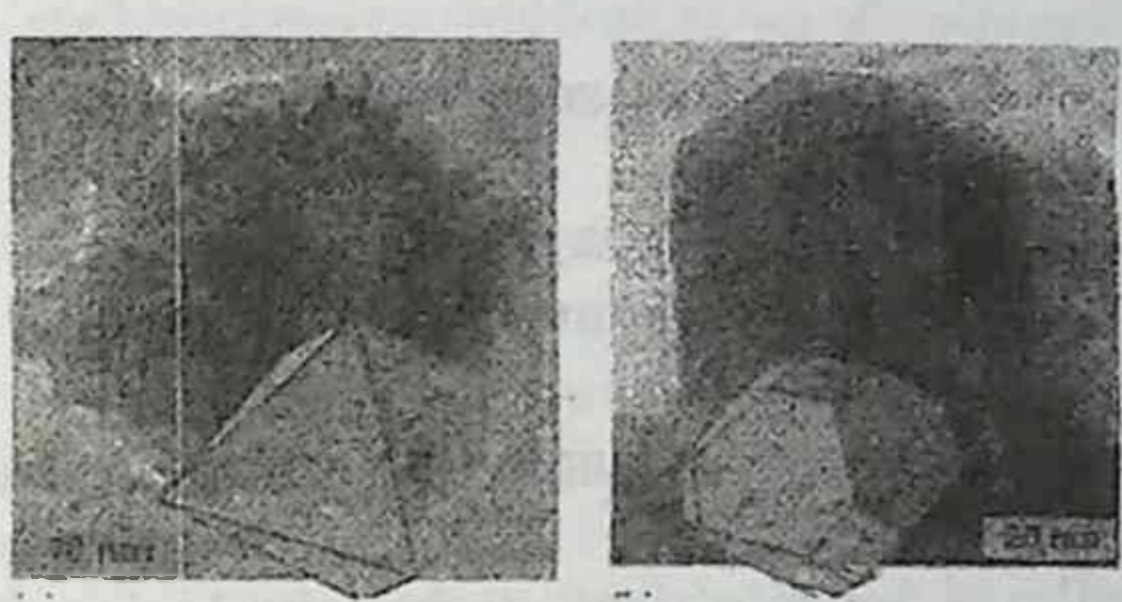
CdS kristallarini polifosfatlar ishtirokida pH ni o'zgartirish bilan o'stirish mumkin. pH 10,3 bo'lganda S manbasi Na_2S qo'shish orqali CdS ni oson cho'ktirish mumkin. Bu nanozarrachalar SiO_2, TiO_2 bo'yoqlar, pastalar, yog'li laklar tayyorlashda ishlatiladi. Ularning zarralari o'lchami 1 nm dan 10 mm gacha boradi.

---

[34] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 662.

SiO_2, Si_3N_4, $SiC_xO_yN_z$, TiO_2, TiN, ZrO_2 va ZrN nanozarralari bug' fazaviy o'zgarishlar usulida olinadi. Bu usulda plazmali sintez amalga oshiriladi. Qattiq faza plazmaga tushganda u bug'lanadi zaryadli zarrachalarga o'tadi. Plazma ichida harorat 10 mln k gacha ko'tariladi. Nikel ferritini hosil bo'lishi 15.1-rasmda ko'rsatilgan.

3,3-4,8 nm o'lchamdagi kumushning sharsimon nanozarralari kumush nitratni natriy borgidridi bilan qaytarish orqali olingan. Barqarorlovchi modda sifatida bis[trimetildekanoilamino]etil disulfidbromiddan foydalanilgan. Olingan zarralar 400 nm to'lqin uzunlikda ravshan optik yutilish spektriga ega.



15.1-rasm. Bug' fazaviy usulda nikel ferritning plazmada olinishi. Tarkib $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$.

15.3. Misella, emulsiyalarda nanozarrachalar olish reaksiyalari

Metallar va ularning birikmalari nanozarrachalarini olishda misellalar, emulsiyalar va dendrimerlar, o'ziga xos ma'lum o'lchamdagi nanoreaktorlar rolini bajadi. Kristallik vismutning 10 nm gacha o'lchamdagi nanozarrachalarini olish uchun natriy diizoktilsuksinat ishtirokida vismut tuzlarini qaytarish reaksiyasi ishlatilgan. $BiOClO_4$ misellyar eritmasiga $NaBH_4$ ning misellyar eritmasi argon atmosferasida bir necha soat xona sharoitida aralashtiriladi va vismut cho'kadi. Suyq fazani vaakumda bug'latib, qoldiq toluolda dispergirlanganda qoraqo'ng'ir eritma hosil bo'ldi. Elektron mikroskopiya va kukunlar rentgenografiyasi ma'lumotlariga ko'ra vismut zarrachalarining o'lchami $3.2 \pm 0,35$ nm va $6,9 \pm 2,2$ nm o'lchamdagi zarrachalar hosil qiladi. Bu usilda metallar, ularning sulfidlari, selenidlari nanozarrachalari olingan.

Hozirgi paytda metallarning nanozarralarini barqarorlash uchun poliamidoaminlar va ularning turli shakl o'zgarishlari ishlatilmoqda. Dendromerlar deb ataluvchi polimerlar tabiiy nanoreaktorlar hisoblanib,

ularning o'lchamlari 2-15 nm orasida bo'ladi. Dendrimerlar asosida 1-2 nm o'lchamdagi oltin va kumush nanozarralari olingan.

Ayniqsa tabiiy g'ovakli polimerlar seolitlar nanozarrachalar shakllanishida keng ishlatilmoqda. Seolitlarning g'ovaklarida nanozarrachalar olish uchun ikki xil usul ishlatiladi. Juda ham kuchli suvsizlantirilgan seolit g'ovaklarida metallarni adsorbsiyalash shunday usullardan biri hisoblanadi. Ikkinchisi, ancha keng tarqalgan, g'ovaklarda metall kompleks va metallorganik birikmalar sintez qilishidir. Molekular to'rlar kanallarida 3 nm o'lchamdagi uzunligi undan 100 marta ko'p bo'lgan nanosimlar hosil qilingan.

15-bobga tegishli savol va masalalar

1. Nanofan, nanotexnologiya va nanozarrachalarga ta'rif bering.
2. Nanozarrachalar o'lchami molekular va atomlar o'lchamidan qanday farqlanadi.
3. Metallarning nanozarrachalaridan oltin va kumushni ko'proq olinishiga sabab nima?
4. Tunnel mikroskopi to'g'risida tushuncha bering va uni ishlash prinsipi nimadan iborat ?
5. Nanozarrachalarning asosiy xossalari nimadan iborat ?
6. Qattiq fazada cho'ktirish, bug'lanish, oksidlanish va qaytarilish reaksiyalaridan foydalanib nanozarrachalar olishga misollar keltiring.
7. Suvli yoki moyli misellyar sistemalardan nanoreaktorlar sifatida foydalanib nanozarrachalar olishga misollar keltiring.
8. Nanozarrachalarni tibbiyotdagi ahamiyati nimadan iborat misollarda tushuntiring.
9. Fullerenlar va ular asosida nanozarrachalar olinishi hamda turli sohalarda qo'llanilishi.
10. Mukkamal tabiiy nanozarracha sifatida qaysi biologik moddani olish mumkin.
11. Nanozarrachalarni ko'plab ishlab chiqarish va uni turli sohalarda qo'llanilishidagi ekologik muammolar to'g'risida ma'lumot bering.
12. Seolitlar va ular asosida molekular elak xossalariga ega bo'lgan nanotizimlar to'g'risida ma'lumot bering.
13. Nanozarrachalar adsorbentlar, katalitik tizimlar va suvni tozalash jarayonlarida ishlatilishiga misollar keltiring.

16-bob. NOORGANIK KIMYODA FIZIKO-KIMYOVIY USULLAR

Moddaning kimyoviy tarkibi va tuzilishini aniqlashdagi barcha usullarni ikkiga bo'lish mumkin: kimyoviy va fizikaviy usullar. Kimyoviy usullarga elektrokimyoviy tahlil, kimyoviy va element hamda termik tahlil kiradi. Fizikaviy usullarga difraksion usullar, neytronografiya, optik spektroskopiya (infra-qizil va ultra-binafsha), YaMR va mass-spektroskopiya hamda magnitometriyani sanab o'tsa bo'ladi.

16.1. Kimyoviy usullar

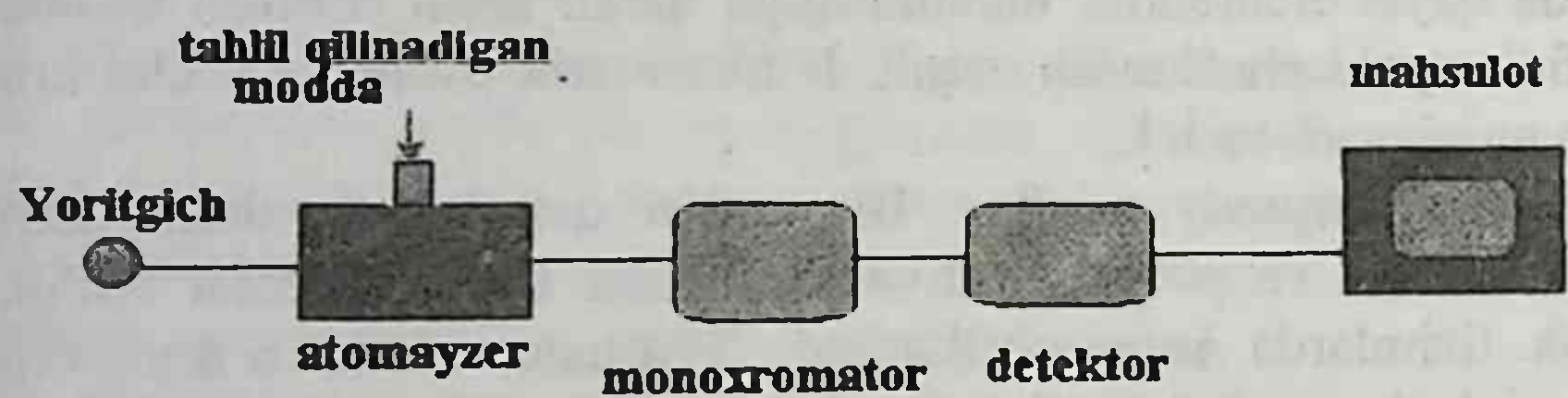
Element tahlil. Olingan yangi kimyoviy moddaning tarkibi o'rganiladi. Tarkibida mavjud elementlarning miqdori nazariy hisoblanib tajriba natijalariga taqqoslanadi. Metallarning miqdori komplekso-nometrik titrlash bilan aniqlanishi mumkin.Tekshiriluchi modda tarkibida qaysi elementlar mavjudligiga qarab tahlil usullari tanlanadi. S- sulfidlar yoki cho'ktirish orqali, I- titremetrik usulda, Cl- cho'ktirish usulida aniqlanadi va h.k.

Elektrokimyoviy usullar. Bu usullar qatoriga konduktometriya, potensiometriya va polyarografiya kirib, ular turli moddalar tahlili va biologik tizimlarda keng qo'llaniladi. Eritmalar elektr o'tkazuvchanligini aniqlash orqali kompleks ionlarning zaryadini aniqlash mumkin. Hujayra va to'qimalarning elektr o'tkazuvchanligini aniqlash yo'li bilan diagonostik tahlillar amalga oshiriladi. Konduktometriya ionlar harakatchanligini aniqlashda, dissotsialanish darajasi, konstantasi, turli kislota va asoslarning titrlash jarayonida keng qo'llaniladi. Potensiometriya bo'lsa pH ni aniqlashda, ionlar aktivligini va qiyin eriuvchan elektrolitlar eruvchanligini aniqlashda ishlatiladi. Elektrodlar potensialini aniqlash oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida, galvanik elementlar elektr yurituvchi kuchini aniqlashda, reaksiyalar yo'nalishini belgilashda alohida o'rin egallaydi.

Voltamperometriya – fiziko-kimyoviy usul hisoblanib ikkita elektrodning eritmada tok kuchi kuchlanishining zanjirda o'zgarishini tavsiflaydi. Bu usul 1922-yil chex olimi Ya. Geyrovskiy tomonidan yaratilgan. Tomchi simob elektrodidan foydalanib moddaning oksidlanishi

yoki qaytarilishi elektrodning polyarizatsiyalanish jarayonida tekshiriladi. Tomchili simob elektrodi orqali amalga oshirilgan volt-amperometriya polyarografiya deb ataladi. Bunday tekshiruvlar amalga oshiriladigan asboblar polyarograflar deb ataladi. Polyarografiya qonning kislorod bilan to'yinish darajasini belgilashda, havo va suvda zaharli moddalar miqdorini belgilashda kerak bo'ladi. Voltamperometriya elektrolitlar miqdorini aniqlashda, minerallizatsiyadan so'ng og'ir metallar miqdorini aniqlashda foydalaniladi.

Atom-adsorbsion spektroskopiya[35]. UB-spektroskopiyaga o'xshash, lekin erkin atomlar va ionlarning yutilish spektrlari hisobga olinadi. Molekulalardan farqli ravishda ionlar va atomlar aylanma va tebranma energetik pog'onalarga ega emas. Atom adsorbsion spektrofotometrning asosiy qismlari 16.1-rasmda berilgan.Tahlil qilinadigan gaz holatdagi modda aniq element va volframdan yasalgan katod ta'siriga uchraydi. Kavsharlangan anod nay neon bilan to'ldirilgan. Agar nayda aniq element mavjud bo'lsa, bu elementning yoritgich orqali bo'layotgan nurlanishni intensivligi kamaya boshlaydi, chunki u yutilishni kuchaytiradi (16.1-rasm).



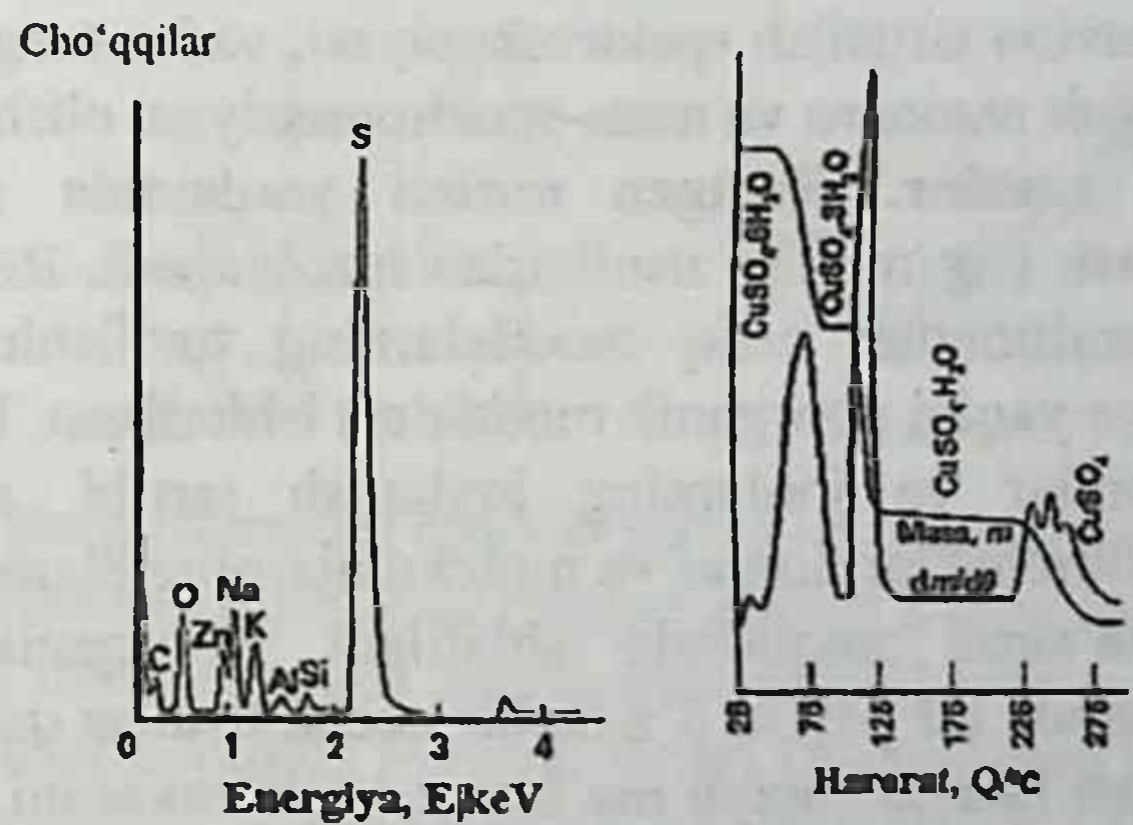
16.1-rasm. Atom-adsorbsion spektrofotometrning asosiy qismlari.

Standart moddaga nisbatan yutilish qiymati element miqdorini aniqlashga imkon beradi.Tahlil qilinadigan har bir elementlar uchun alohida yoritgichlar kerak bo'ladi. O'lchov asboblaridagi asosiy farq bog'lanmagan atom va ionlarning (tahlil qilinadigan moddaning) bo'shatib olovga yetkazib berishga bog'liq. Tahlil qilinadigan modda yoqilg'i bilan aralashtirilib aerozol hosil qilinadi. Aerozol gorelka alangasiga yetib boradi. Odatda yoqilg'i oksidlovchi aralashma asetilen va havodan iborat bo'ladi. Bu aralashmada harorat 2500 K gacha ko'tariladi. Agar asetilen azot oksidi ishlatilsa, harorat 3000 K ga chiqadi. Atomayzerdagi grafit pechda harorat alangani haroratiga deyarli

[35] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 245-246.

teng, lekin aniqlanish chegarasi 1000 lab marta yuqori bo'ladi. Grafit pechlarning sezgirligi yuqoriligi atomlarning tezda o'zgarishga uchrashi va optik yo'lda ko'p vaqt bo'la olishiga bog'liqdir. Grafit pechlarining yana bir afzalligi unda qattiq namunalarni ham ishlatish mumkinligi hisoblanadi. Atomayzerdagi spektral chiziqlarni tahlil qilinayotgan boshqa moddalardan ajratish uchun monoxromator va so'ngra kerakli to'lqin uzunligini olish uchun detektorga o'tiladi. Atom-spektroskopik tahlil ko'p metallar tahlilida har xil aniqlanish sezgirligida ishlatiladi. Alangali ionizatorda Cd ni aniqlanish chegarasi milliarddan bir qismni tashkil etganda, simob uchun bu chegara milliardning 500 qismini tashkil etadi. Bu usulda katodli yoritgichi bo'lgan har qanday element miqdoriy aniqlanishi mumkin.

Rentgen fluoressent element tahlil. Birikmadagi elementlarning miqdoriy va sifat tahlili rentgen nurlanishi spektrini qozg'alganligi hamda uni tahlili orqali aniqlanishi mumkin. Fluoressent nurlanish to'lqin uzunlikni dispersion tahlili orqali amalga oshiriladi. Elementning o'ziga xos spektr chiziqlarini solishtirish orqali shu element mavjudligini aniqlash mumkin. 16.2-rasmda turli metallarning silikatlari bo'lgan namunani fluoressent tahlili spektri ko'rsatilgan. Har bir element uchun o'ziga xos cho'qqi mavjud va ular namunada qaysi elementlar borligini ko'rsatadi.



16.2-rasm. Metallarning silikatlarida turli elementlar mavjudligini fluoressent tahlili spektrini ko'rinishi.

16.3-rasm. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ni 20 °C dan 500 °C haroratda termogravimetrik egrilik chiziqlari. Qizil chiziq namuna massasini o'zgarishi, yashil chiziq namunadagi asosiy o'zgarishlarni aks ettiradi.

Termik tahlil. Maxsus pechlarda namunaning qizdirilishida maxsus elektron termotarozilar yordamida tekshirilayotgan namuna qizdiriladi va doimiy tortib boriladi. Termik analiz moddalarning xossalarini qizdirilganda o'zgarishini aniqlaydi. Bu o'zgarishlar suyqlanish, fazalarning o'zgarishi, sublimatsiya, moddaning tarkibidagi suv miqdorini o'zgarishi va parchalanishi harorat o'zgarishi bilan nazorat qilib boriladi. Termik tahlil termogravimetrik tahlil ham deyiladi.

Termogravimetrik tahlil desorbsiya, parchalanish, suvsizlanish va oksidlanish jarayonlarini aniqlash uchin foydali bo'ladi. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ni xona sharoitidan 300 °C ga qizdirilganda uch xil bosqichda suv yo'qotilishi ko'rsatilgan. Dastlab $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, keyin $CuSO_4 \cdot H_2O$ va oxirida $CuSO_4$ ni hosil bo'lishi kuzatiladi.

16.2. Noorganik kimyoda fizik usullar[36]

Noorganik moddalarni tekshirishda fizikaviy usullar mihim o'rin tutadi. Bugungi kunda bu usullarsiz modda tuzilishi, molekulalarning reaksion qobiliyati va moddaning mavjud holatlarini baholash mumkin emas. Qo'llaniladigan fizik usullar juda ko'p, ulardan ba'zilarini ko'rib o'tamiz. Fizik usullar qatoriga: difraksion usullar (rentgen nurlari difraksiyasi va kukun moddalar difraksiyasi).

Neytronografiya, absorbsion va optik spektroskopiya, infraqizil va nurning kombinatsion tarqalish spektroskopiyasi, yadro-magnit rezonansi, elektron-paramagnit rezonans va mass-spektrometriyani olish mumkin.

Difraksion usullar. Rentgen nurlari yordamida moddalarning tuzilishini aniqlash eng muhim usullardan hisoblanadi. Rentgen nurlari difraksiyasi 4 milliondan ortiq moddalarning tuzilishini aniqlashda (ulardan 10000 ga yaqini noorganik moddalar) ishlatilgan. Bu usul qattiq moddalarda atomlar va ionlarning joylanish tartibi, ayniqsa bog' uzunligi, valent burchaklar, ionlar va molekulalarning elementar yacheykadagi o'zaro ta'sirini aniqlashda ishlatiladi. Noorganik moddalarni tuzilishini aniqlashda bir paytni o'zida bir necha usullar qo'llanilsa, ular bir-birini to'ldiradi hamda chuqur ma'lumot olish imkonini beradi.

Rentgen nurlari difraksiyasi. Rentgen nurlari (energiya o'zgarishisiz) atomlardagi elektronlar tomonidan tarqatiladi va kristallardagi davriy markazlarda difraksiyaga uchrab, ajratilgan masofalar nurlanishning to'lqin uzunligiga o'xshab qoladi. Nurning tarqalishi d–

---

[36] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 224-245.

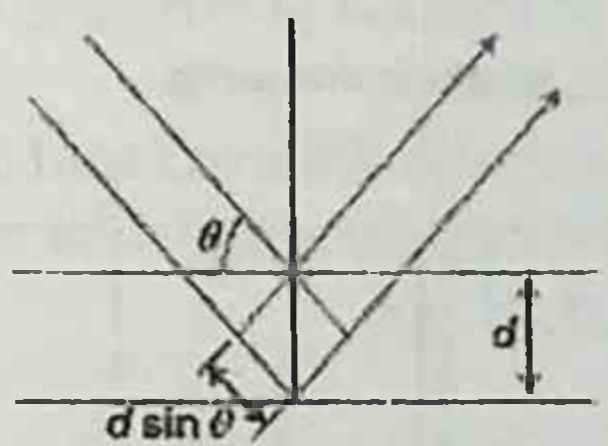
masofada ikkita qo'shni parallel atomlarning tekisliklari ajratilgan masofada qaytarilishiga ekvivalent deb qaralsa, bu yerdagi nurning interferensiyasi amalga oshadigan burchak (θ)Breg formulasi bilan ifodalanadi:

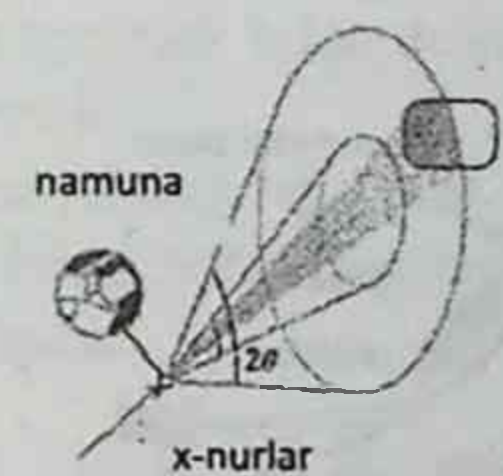
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

n–bu yerda butun son. λ–rentgen nurlari to'lqin uzunligi.

Kristalldagi atomlarning tekisliklari ajralgan d masofa kristall moddaga tushgan rentgen nurlari atomlarning joylashuviga mos ravishda qator difraksion maksimumlar yoki nurning qaytarilish to'plamlarini hosil qiladi. Atom va ionlar rentgen nurlarini elektronlar soniga proporsional ravishda tarqatadi, difraksion maksimumlar intensivligi bu elektronlar soni kvadratiga proporsional bo'ladi.

Shunday qilib, atomlarning kristall moddagi turgan joyi va turlari difraksion ko'rinish bilan bog'langan rentgen nurlari difraksiyasi burchaklari va ravshanligini o'lchash uning strukturasi to'g'risida ma'lumot beradi. Rentgenostrukturaviy tahlil elektronlar soniga bog'liqligi uchun elektronlarga boy bo'lgan birikmalarga juda sezgir bo'ladi. Tahlilning ikkita usuli mavjud: namuna polikristall shaklda bo'ladigan kukunlar va monokristallar difraksiyasi (monokristallar o'lchami 10 mikrometr yoki undan kop) qo'llaniladi.

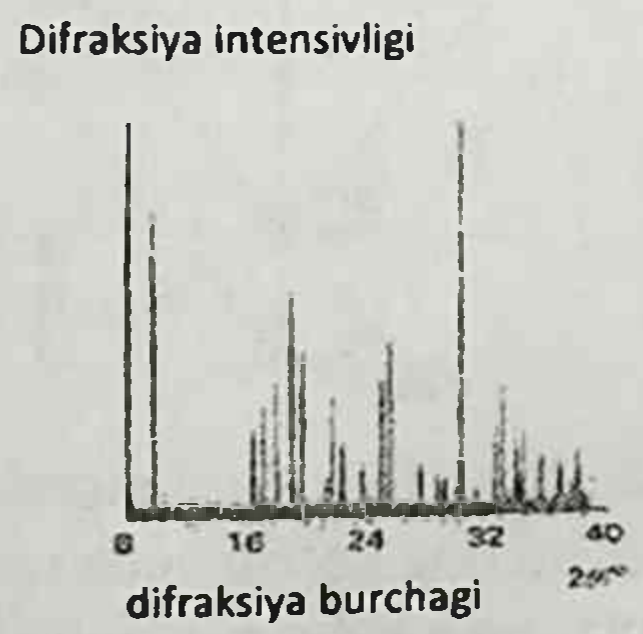




16.4-rasm. Breg formulasi atomlar qavatlari rentgen nurni qaytaradigan tekisliklar sifatida ko'rilganda rentgen nurlari 2 d yo'l to'lqin uzunligiga butun sonlar mos kelganida interferensiyalanish to'g'ri tasavvur qilinadi.
16.5-rasm. Kukunlardagi rentgen nurlari tarqalishidan yuzaga keladigan difraksiya konusi. Birga qo'shilib ketgan minglab difraksion dog'lar konusni hosil qiladi.

Kukun moddalarning rentgen difraksiyasi. Namuna o'z tarkibida juda ko'p kichik, odatda 0,1 dan 10 mkm gacha bo'lgan turli tasodifiy yo'nalgan kristallar to'plamidan iborat. Rentgen nurlari to'plami polikristallga urilib har xil yo'nalishda tarqaladi, lekin ba'zilari

Breg tenglamasi asosida tuzlish interferensiyasiga uchraydi. Natijada atomlar tekisligidagi har bir qadam d difraksiya intensivligi konusi paydo bo'lishiga olib keladi. Har bir konus yaqin joylashgan va ko'pdan ko'p kukun moddagi alohida kristallarning difraksiyalangan nurlar to'plamidan iborat. Juda ham ko'p kristallardagi bu nurlar birlashib, difraksion konusni hosil qiladi, difraksion to'plamlarni burchaklarini o'lchash uchun kukun difraktometrida elektron detektor ishlatiladi. Difraktometr rengent nurining tarqalishi asosida ishlaydi. Agar birikmalar nur yutish xossasi oz bo'lsa, u maxsus kapillarga joylanib, yig'ilgan difraksion ma'lumotlar difraktometrga yuboriladi (16.6-rasm). Difraksion tasvir tarqalish burchagiga bog'liq. Detektorning modda atrofida hosil qilgan konuslarini kesilishi difraksion cho'qqilar yuzaga kelishiga detektor burchagini funksiyasiga aylanadi. Difraktogrammadagi cho'qqilar intensivligi kristall sistemaga, uni yacheykalari parametriga, panjara turiga, to'lqin uzunligiga bog'liq bo'lib, atomlar turi va ularni joylanishi haqida ma'lumotlar yig'ish mumkin bo'ladi. Har bir qattiq modda alohida o'ziga xos difraksion tasvirga ega bo'ladi. Agar kukun tarkibida bir qancha kristall bo'lsa, difraktogrammaga har modda o'z ulushini qo'shadi va o'ziga xos ravshanlik hamda burchaklar bog'liqligining to'plami yuzaga keladi. Polikristall noorganik moddalarni tavsiflashda bu usulni samarali ekanligi uni eng asosiy usullardan biriga aylantirdi.

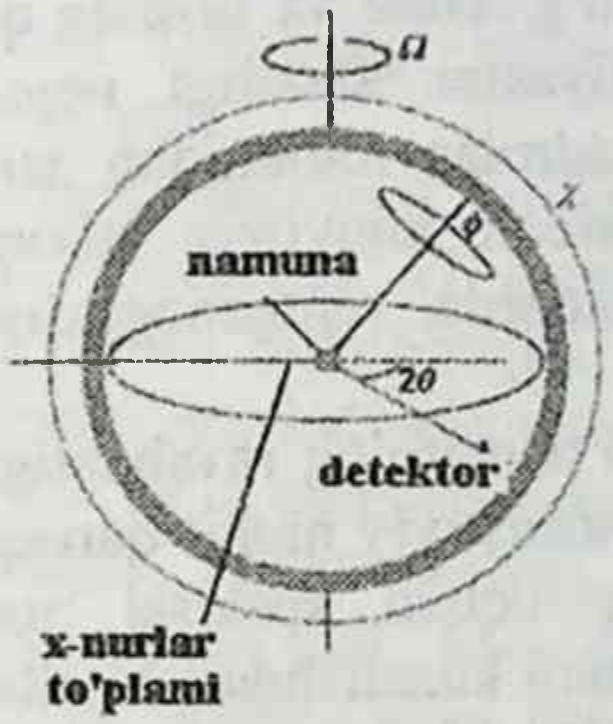


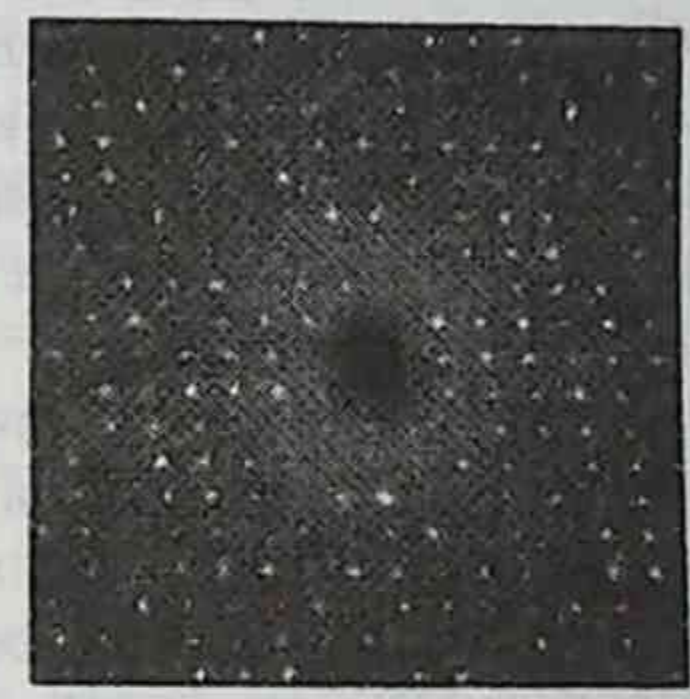
16.6-rasm. Kukunli difraktometrning prinsipial tuzilishi.
16.7-rasm. Kukun moddaning difraksion tasviri.

Noorganik, metallorganik va organik moddalar uchun yig'ilgan ma'lumotlar hozirgi paytda ma'lumotlar Kukunli difraksiya standartlari birlashgan qo'mitasi (ICPDS) banki sifatida yig'ilgan. Ma'lumotlarda 50000 dan ortiq kukunlarning rentgen difraktogrammalari yig'ilgan. Bu difraksion tasvirlar noma'lum kukun moddasi uchun barmoq izlaridek moddalarni bittadan tahlil qilish imkoniyatini beradi. Bu usul mono-

kristallar difraksiyasidek atomlarning joylanishini juda aniq ko'rsatmasa ham, uni afzalligi monokristallar o'stirishning shart emasligidir.

Monokristallik rentgen difraksiyasi. Monokristallning difraksion tasviri uni strukturasini to'la tasvirlash uchun yetarli bo'ladi. Moddaning molekulasi va kengaytirilgan panjarani tuzilishini bilish uchun moddani ancha katta o'lchamli va sifatli kristallini olish talab qilinadi. Difraktometr detektori maydoni doira bo'ylab to'rtga bo'lgan holda tasvirni amalga oshirib monokristallning difraksion ma'lumotlarini yig'ish imkoniyatini beradi (16.8-rasm).





16.8-rasm. Monokristallarni tahlili uchun ishlatiladigan difraktometr. Kompyuter detektrning holatini to'rtta burchak bilan doimiy kuzatish imkonini beradi.

16.9-rasm. Monokristallik difraksion tasvirning bir qismi. Kristalldagi turli atomlar tekisligida rentgen nurlarining difrakisiyalanishi alohida dog'lar hosil qiladi.

Difraktometrning detektori sohasi rentgen nuriga sezgir bo'lgan tasvir plastinkasini ishlatadi va bir paytni o'zida juda ko'p miqdorda difraksion maksimumlarni o'lchash mumkin bo'ladi. Ko'p sistemalarda bu texnologiya orqali bir necha soat mobaynida barcha ma'lumotlar yig'iladi.

Monokristallarning difraksion ma'lumotlarini qayta ishlash ancha murakkab jarayon, bir necha nurlarning qaytarilishi va uni ravshanligi, ko'pdan ko'p joylanishlar tekshiriladi, lekin hisoblash texnikasining rivojlanishi kichikroq noorganik modda molekulasini tajribali kristallograf bir necha soat ichida aniqlashi mumkin bo'ladi.

Agar kristallning o'lchami 50x50x50 mkm va undan katta bo'lsa, noorganik moddalarning monokristallik rentgen difraksiyasini qo'llasa

bo'ladi. Bunday holatda C ,N, O, metallar va ko'pdan ko'p noorganik moddalarda bog'lar uzunligi pikometrgacha aniqlikda topilishi mumkin.

Kristallograflar hozirgacha o'lchov birligi sifatida angstrem (Å, 1 angstrem $=10^{-10}$m) ishlatadilar. Masalan, monoklinik oltingugurt uchun bog' uzunligi 2,047 ± 0,003 Å. Bu usulda noorganik birikmalardagi vodorod atomining holatini aniqlash anchagina muammo yuzaga keltiradi. Bunda asosiy muammo vodorod atomidagi elektronlar sonining kamligi. Noorganik moddalar molekulasidagi vodorod atomining joyi neytronlar difraksiyasi orqali aniqlanishi mumkin.

Neytronografiya. Neytronlarni kristallarda tarqalib difraksiyalanishi yengil atomlarning joylanishi to'g'risida va boshqa qo'shimcha ma'lumotlar beradi. Neytron difraksiyasini afzalligi neytronlarning elektronlar tomonidan emas, balki yadrolar tomonidan tarqalishidir. Neytrografiya uskunalari dunyoda sanoqli kimyoviy laboratoriyalardagina borligi, bu usulni alohida holatlarda, rentgenografiya usullari yordam bermaganida ishlatiladi.

Optik spektroskopiya. Elekron o'tishlarning ravshanligi va energiyasi moddaning elektron tuzilishi va kimyoviy muhit qanaqa ekanligi to'g'risida ma'lumot beradi, shuning uchun spektral xossalarning o'zgarishi kimyoviy reaksiyaning borishini kuzatishda ishlatiladi. Ko'rinadigan sohadagi UB – spektroskopiya har bir kimyoviy laboratoriyada mavjud.

Infra-qizil spektroskopiya va kombinatsion nur tarqalish spektroskopiyasi. Infraqizil (IQ) nurning kombinatsion tarqalish spektroskopiyasi (KS) bir-birini to'ldiradigan usullar hisoblanadi. Bu usullar modda tuzilishini aniqlashdan boshlab kimyoviy reaksiyalarning kinetikasini o'rganishgacha bo'lgan holatlarda qo'llanishi mumkin. Tekshirish chegarasi 300-4000 sm^{-1} orasidagi chegarada o'rganiladi. Tegishli bog'larning cho'qqilari jadvallarda beriladi. Ularni solishtirish orqali taxmin qilinayotgan struktura tekshiriladi.

Yadro-magnit rezonansi (YaMR). YaMR suyuq moddalarning va eritmalarning molekular strukturasini aniqlash uchun juda ko'p ishlatiladigan spektroskopik usul hisoblanadi. Moddalarning molekular strukturasi, kimyoviy muhit, bog'lar va yadrolarning bo'linganligi to'g'risida ma'lumotlar olinadi. Juda oz vaqt ichida (milli soniyalarda) sodir bo'ladigan molekular qayta guruhlanishlar usulda ham tekshirsa bo'ladi. Hozirgi paytda ^{1}H, ^{19}F, $_{31}P$ va juda ko'p boshqa elementlar uchun kerakli spektrlar olinishi mumkin. Zamonaviy yuoqri otkazuv-

chan magnitlar, 5-20 T maydon orqali rezonans elektromagnit nurlanishi 200-900 MGs chegarasida amalga oshirilishi mumkin.

Elektron paramagnet rezonansi (EPR). Metallofermentlar tarkibidagi Fe va Cu ni aniqlash va xossalarini o'rganish hamda tarkibida toq elektronlar bo'lgan d-blok birikmalarning xossalari EPR spektroskopiyasi bilan tekshiriladi.

Mass-spektrometriya. Mass-spektrometriya 1901-yil V.Kayfman tarafidan ochilgan. 1913-yil Dj. Tomson neon izotoplari ^{20}Ne va ^{22}Ne bir-biridan ajratgan. 1940-yildan boshlab mass-spektrometrlar ko'plab ishlab chiqarila boshlangan. 2002-yil Dj. Fenni va K.Tanakega mass-spektrometrik tahlilning yangi usullarini ochganligi uchun Nobel mukofoti berilgan.

Mass-spektrometriya molekulaning massasini va uni qismlarini aniqlashga asoslangan. U gazsimon ionlarning massasini zaryadiga nisbatini o'lchash imkoniyatini beradi. Ma'lum massaga ega bo'lgan molekula qismi musbat yoki manfiy zaryadga ega bo'lishi mumkin. Bu usulda modda to'la parchalanishga uchraydi va namunani boshqa tahlil qilib bo'lmaydi. Spektrometrga bog'liq ravishda ionlarning massalari aniqligi har xil bo'ladi. Massani o'lchash aniqligi $\pm m_e$ chegarasida belgilanadi (m_e doimiy atom massasi $1{,}66054 \times 10^{27}$kg). Bu chegara 10^4 ning 1 qismidir. Alohida atomlarning massasida yetishmagan massa aniqlanishi mumkin u 10^4 ning bir qismi hisoblanadi. Mass-spektrometr yordamida $^{12}C^{16}O$ (CO)nominal massasi (27,949 m_e), $^{14}N_2$(28,006 m_e) ekanligi aniqlangan.

Namunaga yuqori energiyali elektronlar bilan urilib uni bug'-lanishga va ionlashishga olib kelinadi. Afzallik tarafi 1 mg atrofida namuna ishlatiladi. Kamchiligi katta molekulalarning parchalanishi qiyin kechadi. Hozirgi paytda tezlashtirilgan atomlar bilan (He,Ne) va lazer bilan urilishlar amalga oshirilgan. Magnit maydoni qo'llash orqali detektorga molekulaning qismlarini yetib borishini tezlashtiriladi.

Sirka kislotaning mass-spektriga ko'ra molekular cho'qqi musbat ion holatida 60 m/z da paydo bo'lgan. Molekulaning turli qismlarga bo'linishidan 43(CH_3CO^+), 28(CO^+) va 15 (CH_3^+) ajralgan. Xlor izotoplari aralashmasini mass-spektriga ko'ra ikkita molekular cho'qqi hosil bo'lgan. Ulardan biri 35 va biri 37 izotopga tegishli ayni paytda ularning biriga nisbati 3:1 ga to'g'ri keladi. Bu nisbat tabiatdagi xlor izotoplarining 75% va 25% nisbatga mos keladi.

II QISM. NOORGANIK KIMYO

17-bob. METALLARNING UMUMIY XOSSALARI

Metallar uchun umumiy xususiyatlardan biri ularning tashqi elektron pog'onalarida 1tadan 3 tagacha elektron bo'lishidir. Metallarga barcha s- elementlar kiradi (vodorod va geliydan tashqari). Metallarga barcha d- va f-elementlar ham mansub. XIV guruhdagi barcha p-elementlar ham (bordan tashqari) metallar hisoblanadi. XIV va XV guruhdagi p-elementlar – **Ge, Sn, Pb, As, Sb** va **Bi** ham metallar va ularning tashqi valent elektronlari 4 ta yoki 5 tadan ekanligini inobatga olish kerak.

Metallar uchun xos bo'lgan umumiy fizik xossalarga: o'ziga xos yaltiroqlik, elektr tokini o'tkazuvchanlik, sim hosil qilishi, oson parchinlanishi va metallik kristall panjarali tuzilishga ega bo'lishidir.

Metallar uchun eng muhim xossalardan biri metallga xos yaltiroqlik va qattiqlik. Simobdan tashqari barcha metallar qattiq holda uchraydi. Metallar orasida eng qattig'i xrom. Bu metall hatto oynani kesadi. Eng yengil metallar jumlasiga kaliy, rubidiy va seziy kiradi.Bu metallarni yog'ga o'xshatib pichoq bilan kesish mumkin.

Metallarning bolg'alanishi ham muhim ko'rsatkichlardan biridir. Bolg'alanish deganda og'ir narsalar bilan urilganda shaklini o'zgarishi, yupqa qatlam hosil qilishi va simga aylanishi nazarda tutiladi. Bolg'alanish paytida metallning kristall panjarasi biri ikkinchisiga nisbatan suruladi. Metallarning bolg'alanishi quyidagi qatorda kamayadi: **Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe.** Metallar ichida oltin juda yupqa zar qog'oz hosil qila oladi. Uni juda ingichka sim qilib cho'zish mumkin.

Metallar yaxshi elektr va issiq o'tkazuvchanlikka ega. Bu xossalar metallarning elektron tuzilishi bilan bog'langan. Elektr va issiq o'tkazuvchanlik sababi metallarning o'ziga xos kristall panjarasi va ularning tarkibidagi erkin elektronlardir. Odatda, metallarning elektr o'tkazuvchanligi harorat ortishi bilan kamayadi. Absolut nol haroratda metallarning qarshiligi kamayib, elektr o'tkazuvchanlik juda ortib ketadi.

Metallar zichligi bilan ham farqlanadi. Eng yengil metall litiy hisoblanadi (δ=0,53 g/sm^3). Eng og'ir metall osmiy (δ=22,6g/sm^3). Agar metallarning zichligi 5 g/sm^3 gacha bo'lsa yengil metallar, zichligi 5 g/sm^3 dan ortiq bo'lgan metallar esa og'ir metallar hisoblanadi.

Metallar asosidagi biogen elementlar. Birinchi, ikkinchi va uchinchi guruh s-elementlar makroelementlar (natriy, magniy, kaliy, kalsiy) jumlasiga kiradi. Metallardan litiy, stornsiy va aluminiy fiziologik aktiv metallar jumlasidan hisoblanadi.

d-elementlar orasida hayotiy muhim elementlardan: marganes, temir, rux, mis, kobalt hisoblanadi. Oxirgi paytlarda titan, xrom va vannadiyning fiziologik roli kattaligi aniqlandi. Molibden ko'pgina oksidlanish-qaytarilish fermentlari tarkibiga kirishi topilgan.

Ba'zi f- elementlarning organizmda juda ham oz ekanligi ma'lum. Lekin ularning biokimyoviy jarayonlardagi turli reaksiyalarni o'zgartirishi shubhasiz.

17.1. Metallarning kimyoviy xossalari

Metallarning kimyoviy xossalari ularning elektron berishi va metall ionlariga aylanishiga bog'liqdir. Metallar orasida ishqoriy metallar kuchli qaytaruvchilardir. Davrda qaytaruvchilik xossasi o'ngdan chapga qarab, guruhda yuqoridan pastga qarab ortadi.

1. **Metallarning metallmaslar bilan birikmalari.** Ular vodorod bilan gidridlar hosil qilib:

$$2Na+H_2=2NaH \quad Ca+H_2=CaH_2 \quad 2Al+3H_2=2AlH_3$$

Kislorod bilan oksidlar, peroksidlar olinib:

$$4Li+O_2=2Li_2O \quad 2Ca+O_2=2CaO \quad 4Al+3O_2=2Al_2O_3$$

Galogenlar bilan ftoridlar, xloridlar, bromidlar hosil qilsa, oltingugurt bilan sulfidlar, fosfor bilan fosfidlar, azot bilan nitridlar, uglerod bilan karbidlar, kremniy bilan silitsidlar hosil qiladi.

2. **Metallarning kislorod bilan birikmalari.** Ishqoriy metallar faqat litiy bilan oksid hosil qiladi. Boshqa ishqoriy metallar bilan (natriy) peroksidlar hosil qilsa, kaliy va rubidiy hamda seziylar bilan superoksidlar hosil bo'ladi. Qolgan ko'p metallar oksidlar hosil qiladi.

Agar metall o'zgaruvchan valentlikka ega bo'lsa, metallning eng kichik valentligi asosli xossaga, o'rtacha valentligi amfoter xossaga, eng yuqori valentligi esa kislotali xossaga ega bo'ladi.

CrO asosli oksid unga asos **$Cr(OH)_2$**; **Cr_2O_3**-amfoter oksid, unga ham asos **$Cr(OH)_3$** va ham kislota (**$HCrO_2$** – metaxromit hamda **H_3CrO_3** – ortoxromit kislota); **CrO_3**-kislotali oksid bo'lib, uning kislotalari **H_2CrO_4** xromat va **$H_2Cr_2O_7$** dixromat kislotadir.

Shunga o'xshash xossalar **MnO** va **Mn_2O_3** bo'lib, bu oksidlar asosli

($Mn(OH)_2$ va $Mn(OH)_3$); MnO_2 amfoter oksid ($Mn(OH)_4$; H_2MnO_3; H_4MnO_4) MnO_3 va Mn_2O_7 kislotali oksidlar (H_2MnO_4 va $HMnO_4$).

3. Metallarning ishqorlar bilan ta'siri. Ishqorlar bilan faqat amfoter metallar ta'sir etadi. Bunday metallar qatoriga **Be, Zn, Al, Ge, Sn, Pb** kabi metallar kiradi. Bu metallar ham kislotalar ham asoslar bilan reaksiyaga kirishadi.

$Be+2HCl=BeCl_2+H_2$ $Be+2NaOH=Na_2BeO_2+H_2$

$Be+2NaOH+2H_2O=Na_2[Be(OH)_4]+H_2$

$Zn+H_2SO_4=ZnSO_4+H_2$ $Zn+2NaOH+2H_2O=Na_2[Zn(OH)_4]+H_2$

$Pb+2NaOH+2H_2O=Na_2[Pb(OH)_4]+H_2$;

$Pb+4NaOH+2H_2O=Na_4[Pb(OH)_6]+H_2$

Ge, Sn, Al kabi metallar ham kislotalar va ishqorlar bilan ta'sirlashadi.

4. Metallar o'zlaridan aktivligi kam bo'lgan metallarni tuzlaridan siqib chiqaradi:

$CuSO_4+Fe=FeSO_4+Cu$ $Hg(NO_3)_2+Cu=Cu(NO_3)_2+2Hg$

$2K[Ag(CN)_2]+Zn=K_2[Zn(CN)_4]+2Ag$; $FeSO_4+Mg=MgSO_4+Fe$

Metallarning qotishmalari. Metallarning bir nechtasini yoki ularga oz miqdorda metallmaslar qo'shib qotishmalar olish mumkin. Qotishmalar xossalari keng chegarada o'zgaradi. Odatda, qotishmalarning suyuqlanish haroratlari dastlabki metallarnikidan ko'ra kamayishi aniqlangan. Lekin qotishmalarning qattiqligi yuqori bo'ladi. Eng muhim qotishmalarga cho'yan va po'lat kiradi.

Po'lat temirning kam miqdordagi uglerod (1,7 % gacha) bilan hosil qilgan qotishmasi. Qotishmalarda **Mn, Si, S,** P va boshqa 10 dan ortiq qo'shimchalar bor. Po'lat temirga nisbatan qattiq bo'ladi.

Cho'yan temirning uglerod (2% dan ko'p) bilan hosil qilgan qotishmasi. Cho'yan tarkibida **Si, Mn, P** va **S** bo'ladi. Hozirgi paytda texnikada 5000 dan ortiq har xil qotishmalar ishlatiladi. Ularga bronza, latun, nixrom, duralumin va boshqalar kiradi.

17.2. Metallarning olinish usullari

Metallarning olinish usullari to'g'risidagi soha metallurgiya deyiladi.

Metallurgiya qora va rangli metallurgiyaga bo'linadi. Qora metallurgiya asosan temir, cho'yan va po'lat olish bilan shug'ullanadi.

Cu, Ag, Au, Cr, Ni, Mn va boshqa metallar olish sohasi rangli metallurgiyaga tegishlidir.

Tabiatda metallar erkin holda ham uchraydi. Odatda, bunday metallarning aktivligi kam. Bularga **Au** va **Pt** kiradi. **Cu, Ag, Hg, Sn** va boshqa metallar bo'lsa ham erkin holda hamda birikma holda uchraydi.

Ba'zi metallarning tabiatda faqat birikmalari uchraydi. Bunday birikmalarga olsidlar, karbonatlar, sulfidlar va murakkab minerallar kirib, minerallarda bir paytni o'zida bir necha metallar bo'lishi mumkin.

Metallarni olinish usullari uchga bo'linadi: pirometallurgiya, gidrometallurgiya va elektrometallurgiyalar hisoblanadi.

Pirometallurgiya jarayonida oksidlar, sulfidlar, karbonatlar va boshqalardan yuqori haroratda qaytarib metallarni ajratib olish tushuniladi. Qaytaruvchilar sifatida ko'mir, **CO**, faol metallar, vodorod, metan va boshqalardan foyadalaniladi. ZnS tutgan ruda kislorodda yoqilib, oksidga aylantiriladi, keyin **CO** yoki ko'mir bilan qaytarilib metallga aylantiriladi. Fe, uning qotishmalari, **Cu, Zn, Cd, Sn, Ge, Pb** va boshqa metallar pirometallurgiya usullarida olinadi.

Agar metallarni qaytarish jarayonida aluminiy ishlatilsa, aluminatermiya deyiladi. Masalan, shu usul bilan magnetitdan temir olinadi:

$$3\,Fe_3O_4+8Al=9Fe+4Al_2O_3$$

$$Cr_2O_3+2Al=Al_2O_3+2Cr$$

Mn, Cr, Ti, Mo, W larni olishda uglerod ishlatilsa karbidlar hosil bo'lib, qolgani uchun ular faqat metallotermik usullarda olinadi. Qaytarishda vodorod ishlatilsa, vodorodtermiya deyiladi. Bu usulda Mo, W kabi metallar olinadi.

$$MoO_3+3H_2=Mo+3H_2O$$

Gidrometallurgiya metallarni rudalardan eritmaga o'tkazish orqali ajratib olishdir. Eritmadan metallar turli usullar bilan ajratib olinadi. Masalan, mis (II) oksiddan mis olishda, avval mis birikmasi eritmaga o'tkazilib, so'ngra elektroliz usuli bilan ajratib olinishi mumkin. Eritmadan birorta faolroq metall bilan qaytarilsa ham bo'ladi.

Elektr.

$$2\,CuSO_4+2H_2O = 2Cu+O_2+2H_2SO_4 \quad CuSO_4+Fe=FeSO_4+Cu$$

$$CuO+H_2SO_4= CuSO_4+H_2O$$

Gidrometallurgiya jarayoni Cu, Au, Ag olishda juda qo'l keladi. Masalan, Au yoki kumush olishda ruda tarkibidagi metall avval eritmaga kompleks birikma hosil qilish orqali o'tkazilib, songra birorta arzonroq metalli (Zn) orqali eritmadan ajratib olinadi.

$$4Ag+O_2+8KCN+2H_2O=4K|Ag(CN)_2|+4KOH$$

$$2K|Ag(CN)_2|+Zn=K_2|Zn(CN)_4|+2Ag$$

Ag, Au, Cu, Zn, Cd, U, Mo ana shu usullar yordamida olinadi.

Ekektrometallurgiya usulida metallarni ajtatib olishda elektrolizdan foydalaniladi. Bu usul ishqoriy, ishqoriy-yer metallari, aluminiy olishda qo'l keladi. Bunda inert (grafit, ko'mir, iridiy, tantal) kabi erimaydigan elektrodlar va eriydigan (**Cu, Ni, Zn**) elektrodlar ishlatiladi. Ba'zan elektroliz metallarni tozalash (rafinatsiya) uchun ham kerak bo'ladi.

17-bobga tegishli savol va masalalar

1. Metallarning umumiy xossalarini sanab o'ting va ularning metallmaslardan farqini ko'rsating.
2. Qaysi metall elektrometallurgiya usullari yordamida olinadi va ularda qaysi metall eng ko'p ishlatiladi.
3. Pirometallurgiya usullari orqali olinadigan metallarga misollar keltiring.
4. Metallardagi kvazikristall hosil bo'lishi va qotishmalarning strukturalari o'rgangan qaysi isroillik olimga Nobel mukofoti berilgan?
5. KF suyuqlanmasi va KF ning suvdagi eritmasini elektrolizi mahsulotlarini sanab bering.
6. Elektroliz jarayonida qo'llaniladigan elektrodlardan qaysi birlari eriydigan va qaysi birlari erimaydigan elektrodlarga kiradi?
7. Qaytar elektrodlar (Cu, Zn, H_2, Ag) Nernst formulasini yozing va qaytar jarayon uchun elektrodda sodir bo'ladigan reaksiyani ko'rsating.
8. Normal vodorod va vodor elektrodlariga ta'rif bering.
9. Mis va rux elektrodlari o'zlarining 1 n eritmasiga tushurilgan galvanik zanjir sxemasi va undagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi hamda bunday galvanik element elektr yurituvchi kuchini hisolash formulasini ko'rsating.
10. Elektrokimyoviy korroziyaga misollar keltiring.

18-bob. s-ELEMENTLAR

18.1.Vodorod

XVI asrning birinchi yarmida nemis shifokori Parasels tomonidan kashf etilgan. 1776-yilda ingliz olimi G.Kavendesh uning xossalarini va boshqa gazlardan farqini o'rgandi. 1783-yilda A.Lavuaze vodorodni birinchi marta suvdan oldi va suv ham vodorod hamda kisloroddan tashkil topishini ko'rsatdi.

Vodorodni qaynash harorati -252 °C , suyuql. harorati - 259,2°C. Vodorodni 3 ta izotopi bor: $^{1}_{1}H$- protiy. $^{2}_{1}H$ - deyteriy va $^{3}_{1}H$ - tritiy.

Tabiatda 99,985 % protiy va 0,015 % deyteriy bo'ladi. $^{3}_{1}H$ – tritiy tabiatda nihoyatda kam uchraydi, faqat atmosferaning yuqori qatlamlarida, koinot nurlari ta'sirida va yadro reaksiyalarida hosil bo'ladi. Tritiyning yarim yemirilish davri 12,42 yil, radiuoaktiv izotop.

Hozirgi paytda deyteriy turli dorivor moddalarning farmakokinetikasini tekshirishda radioaktiv nishon sifatida qo'llaniladi. Shu maqsadda o'zidan α-zarrachalar tarqatadigan tritiy ham ishlatiladi. Tritiy organizmdagi suvning umumiy miqdorini aniqlashda kerak bo'ladi. Ayniqsa fermentlar mexanizmini tekshirishda, turli kasalliklarni tahlil qilishda foydalaniladi.

Vodorodning uchta izotopi (H, D va T) bir-biridan atom massasi, yadro spini jihatidan kuchli farqlanadi, bu esa sunday izotoplar bo'lgan molekulalarni IK, KN va PMR kuzatuvlarida kuchli farq bo'lishiga olib keladi[37].

Past bosimda gazsimon vodoroddan yuqori razryadli elektr toki o'tkazilsa molekulalar dissotsilanadi, ionlashadi va rekombinatsiyaga uchrab plazma hosil qiladi, bu esa spektroskopik tajribalarda hosil bo'ladigan miqdorda H, H^+, H_2^+ va H_3^+ zarrachalarini hosil bo'lishiga olib keladi.

Erkin vodorod kationi (H^+, proton) zaryadi/radius nisbati juda katta zarracha bo'lib u kuchli Luis kislotasi hisoblanadi. H_2^+ va H_3^+ molekular kationlar faqat gaz fazada mavjud, lekin eritmada ma'lum emas.

---

[37] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-398 с.

H atomi yadrosi birgina protondan iborat, atom massasi 1,00797 vodorod atomi musbat va manfiy zaryadlangan ionlar hosil qilishi mumkin.

$$H^{o} - 1e = H^{+} - 1305\ kJ \quad H^{o} + 1e = H^{-} + 76{,}1\ kJ$$

H^+ bu, yadro, ya'ni erkin proton. H^- inert gaz geliyning elektron qavatiga o'xshash. H^- anchagina beqaror.

Molekular vodorod metallarda (**Fe, Ni, Pt** va **Pd**) yaxshi eriydi. Bir litr palladiy 900 l vodorodni eritishi ma'lum. Bu jarayonda palladiyni hajmi kattalashadi.

Tabiatda uchrashi. Vodorod tabiatda keng tarqalgan kimyoviy element. Yer sharida uning miqdori 1 % (atmosfera, litosfera va gidrosfera). U torf va qo'ng'ir ko'mir tarkibiga, neft, suv, tuproq va boshqalarni tarkibida bor. Erkin holda vodorod juda kam uchraydi. Vodorod eng ko'p tarqalgan kimyoviy element. U quyoshning yarmini, yulduzlarning asosiy qismini tashkil etadi. U ko'p planetalar atmosferasida, kometalarda, gaz va tumanlarda bor.

Quyosh sistemasida vodorod asosida quyidagi termoyadro reaksiysi boradi:

$$4\,{}_1^1H \rightarrow {}_2^4He + 2\,{}^{o}_{-1}e$$

Vodorodning birikmalari[38]**.** Uch xil vodorod birikmalari ma'lum: molekular birikmalar, ion gidridlar va metallsimon birikmalar.

Molekular birikmalarga B_2H_6, CH_4, NH_3, H_2O , HF, PH_3, H_2S, AsH_3, H_2Te va boshq. kiradi.

Vodorodning molekular birikmalari 3 ga bo'linadi

1.Markaziy atomning hamma elektronlari bog' hosil qilishda ishtirok etadigan birikmalar (CH_4 , C_2H_6, SiH_4, GeH_4).

2.Molekula tuzilishini Luis strukturasi bo'yicha yozganda kam sondagi elektronlar ishtirok etadigan birikmalar, masalan, boretan (B_2H_6). atomni bog'lash uchun 14 elektron kerak, lekin uni o'rniga 12 ta elektron ishtirok etayapti.

3.Markaziy atom bog'lanishi uchun zarur elektron juftlar sonidan ortiqcha elektronga ega bo'lgan birikmalar (NH_3, H_2O, $N(CH_3)_3$, HF, HCl, HBr, HI).

Gidridlar. Ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining gidridlari ion gidridlarga kiradi. NaH, KH, RbH, CsH (osh tuzi analogi), MgH_2(rutil turi), CaH_2, SrH_2, BaH_2 (buzilgan $PbCl_2$ strukturasi). Ion gidridlar suyuqlantirilgan ishqoriy metallar galogenidlarida yaxshi eriydi.

---

[38] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истоминд, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-404-408 с.

Suyuqlanmalar gidrolizida vodorod ajraladi. Ion gidridlar suv bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi:

$$NaH(mв) + H_2O(ж) = H_2(г) + NaOH(aq)$$

Ion gidridlardan CaH_2 turli moddalardan suv va inert gazlar (argon va azot) qoldiqlarini yoqotishda ishlatiladi.

Metallsimon gidridlar hosil qilish 3,4- guruh d-elementlar va f-elementlarga taalluqlidir. Shunday gidridlarga CrH, PdH_X $X\langle 1, ZrH_X$, taqlid birikmalar va o'zgaruvchan tarkibga ega $ZrH_{1,3}$ $ZrH_{1,75}$ birikmalar kiradi. Metallsimon birikmalar vodorod atomlarining yuqori harakatchanligiga ega bo'ladi. O'zgaruvchan tarkibli $LaNi_5H_6$, birikma $LaNi_5$ qotishmasidan olingan va vodorod saqlovchi idishlar tayyorlashda ishlatiladi.

Ishqoriy metallarning gidridlari boshqa gidridlar olishda ham ishlatiladi. Buning uchun natriy gidridi yog'da olinadi. Natriy gidridining trietilbor bilan ta'sirida agar erituvchi dietilefiri ishlatilsa, trietilgidroborat hosil bo'lishiga olib keladi:

$$NaH(mв) + B(C_2H_5)_3(sol) = Na[HB(C_2H_5)_3](sol)$$

Sol – efir eritmasini ko'rsatadi.

Ishqoriy metallarning gidridlari boretan bilan oson ta'sir etib metallarning tetragidroboratlarini hosil qiladi. Bu reaksiyalar havosiz muhitda va suvsiz erituvchilarda, masalan, etilenglikolning dimetil oddiy efirda ($CH_3OCH_2CH_2OCH_3$) amalga oshiriladi. Reaksiya natijasida natriy tetragidroborat hosil bo'ladi:

$$2LiH + B_2H_6 = 2Li[BH_4]$$

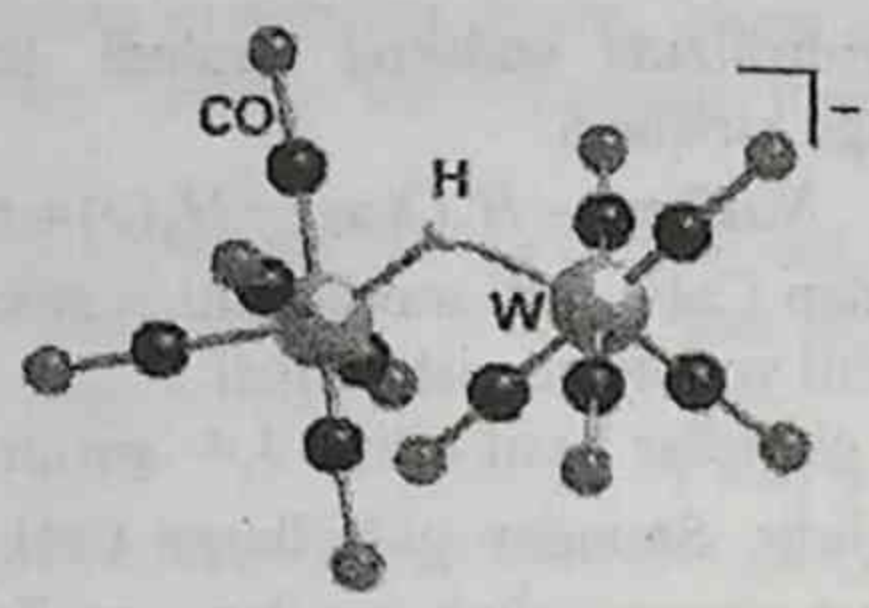
Gidrid va digidrid komplekslar. H^- d-metallarning komplekslarini olishda ligandlar hisoblanadi. H^- ioni rux katalizatorligida ammiak eritmasida rodiy ionlari bilan kompleks hosil bo'lishida ligand vazifasini bajaradi:

$$Rh^{3+} + 5NH_3 + LiH \rightarrow [RhH(NH_3)_5]^{2+} + Li^+$$

Natriy tetragidroboratning iodotetrakarbonil bilan almashinish reaksiyasi yangi neytral kompleks digidridotetrakarboniltemir hosil bo'ladi:

$$[FeI_2(CO)_4] + 2LH \rightarrow [Fe(H)_2(CO)_4] + 2LiI$$

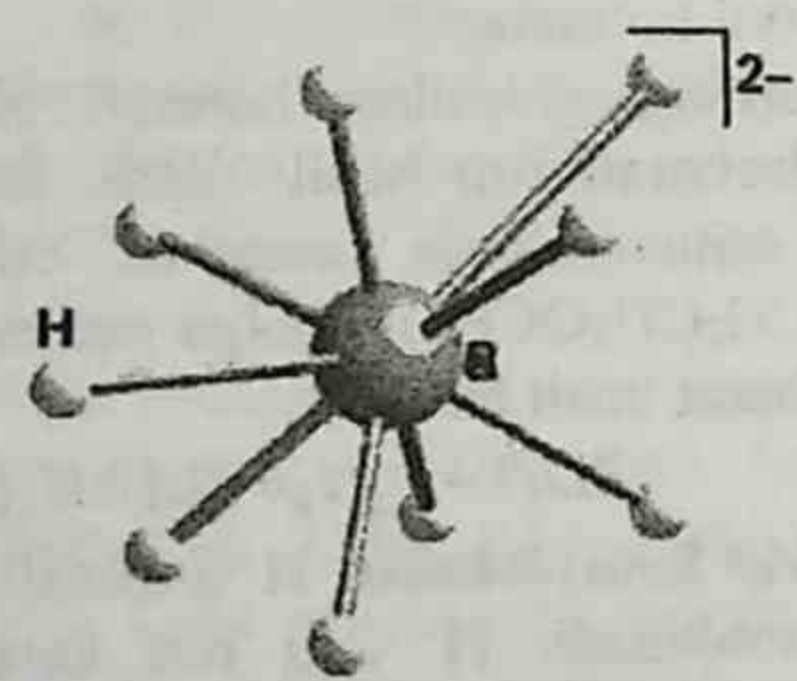
Shunga o'xshash $[Co(H)_2(CO)_4]$ kompleks Brenstedning kuchli kislotasi hisoblanadi. Ba'zan komplekslarda vodorod atomi metall atomlarining orasida joylangan holatlar ham bor. Masalan, $[(\mu-H)_2W_2(CO)_{10}]$ biyadroli volfram kompleksida shu holat aniq namoyon bo'ladi.(18.1-rasm).



18.1-rasm. Volframning biyadroli kompleksi $[(\mu-H)_2W_2(CO)_{10}]$.

H^- asosida birikmalar keng tarqalgan va bu birikmalarga Mg_2FeH_6 kiritish zarur. Birikmadagi anion $[FeH_6]^{2-}$, u oktaedrik tuzilishga ega.

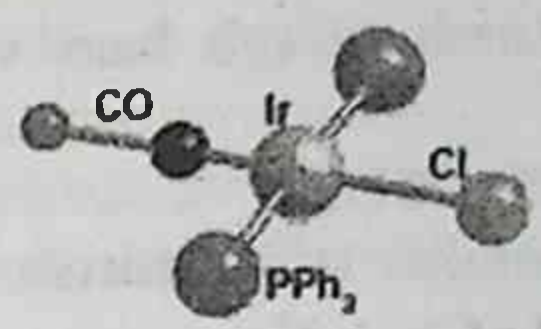
Perrenat anioniga (ReO_4^-) andoza qilib, $[ReH_9]^{2-}$ anionini ham olish mumkin, bu birikmada anion trigonal prizma shaklda va markaziy atom reniyning oksidlanish darajasi +7. Ana shunday tuzilish texnisiy komplekslarida ham namoyon bo'ladi (18.2-rasm).

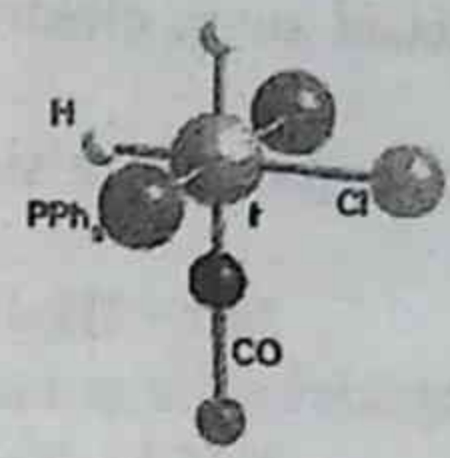


18.2-rasm. Texnisiyning koordinatsion soni 7 ga teng kompleksini tuzilishi va bu birikmada ligand H^- ionidir.

$[IrClCO(PPh_3)_2]$, $Ph=C_6H_5$ neytral kompleksida[39] $[IrClCO(PPh_3)_2]$, $Ph=C_6H_5$ iridiyning koordinatsion soni 4 ga teng (18.3-rasm). Bu kompleks $[IrCl(H)_2CO(PPh_3)_2]$ ga aylantirilganda uni tarkibiga ikkita vodorod atomi kiritiladi va markaziy atomning koordinatsion soni 4 dan oltiga o'zgaradi (18.4-rasm).

[39] D.Shriver and P. Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins, T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 290.

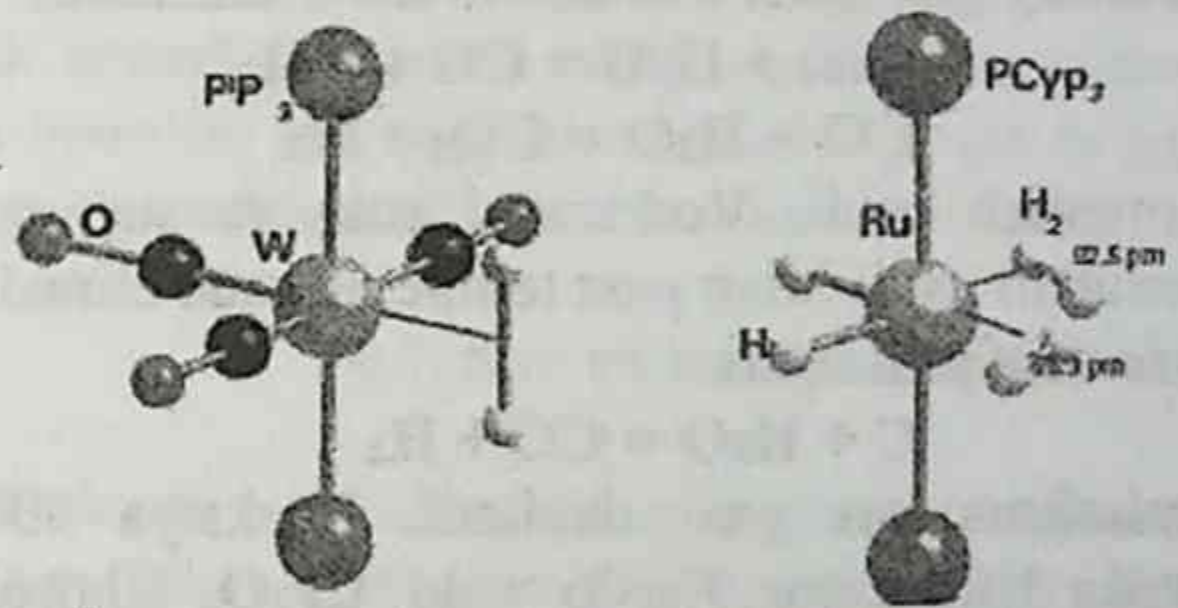




18.3-rasm. Iridiyning neytral kompleksi-[$IrClCO(PPh_3)_2$].

18.4-rasm. Iridiyning tarkibida H atomi bo'lgan kompleksi – [$IrCl(H)_2CO(PPh_3)_2$], bu yerda Ph=C_6H_5.

Eng qiziq joyi shu yerdaki, d-blok metallari molekular vodorod bilan juda xilma-xil komplekslar hosil qiladi. Bunga misol volfram va ruteniy komplekslarini olish mumkin. [$W(CO)_3(H_2)(PPr_3)_2$] kompleksida Pr-izopropil guruhi (-$CH(CH_3)_2$) bu birikmada vodorod molekulasi ligand sifatida markaziy atom volfram (uning koordinatsion soni 6) atrofidan joy olgan (18.5-rasm).



18.5-rasm. Volframning kompleksini [$W(CO)_3(H_2)(PPr_3)_2$] bu yerda Pr-izopropil guruhi (-$CH(CH_3)_2$) tuzilishi.

Bu turdagi kompleks ruteniy birikmalarida ham uchraydi va bu birikma [$Ru(H)_2(H_2)_2(PCyp_3)_2$], bu yerda Cyp=Cyclo-C_5H_9. Markaziy atom ruteniy koordinatsion soni 6 ga teng, ligandlar sifatida 2 ta siklo-C_5H_9 va ikkita vodorod molekulasi ham ikkita vodorod atomi ham joy olgan.

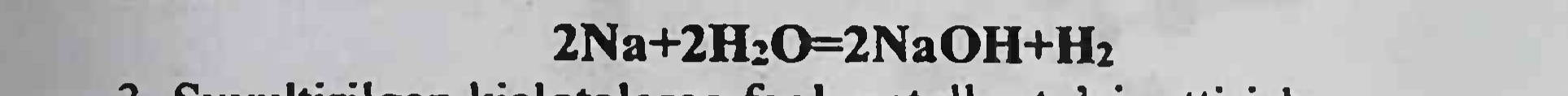
Laboratoriyada olinishi. Laboratoriyada vodorod quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Natriy gidroksid yoki KOH ni(34%) eritmasini elektroliz qilish orqali olinadi:

$$2H_2O=2H_2+O_2$$

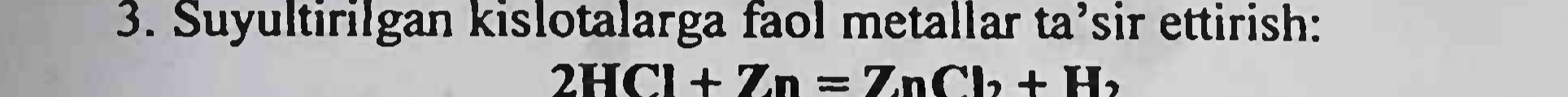
NaOH yoki KOH suvni elektr o'tkazuvchanligini yaxshilash uchun kerak.

2. Aktiv metallarga suv ta'sir ettirish tufayli ham vodorod olish mumkin:



$$2Na+2H_2O=2NaOH+H_2$$

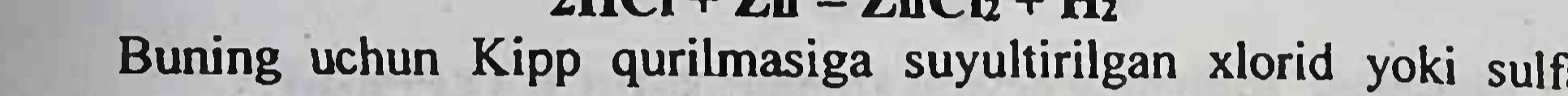
3. Suyultirilgan kislotalarga faol metallar ta'sir ettirish:



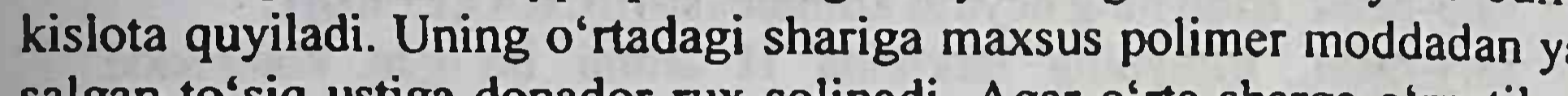
$$2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2$$

Buning uchun Kipp qurilmasiga suyultirilgan xlorid yoki sulfat kislota quyiladi. Uning o'rtadagi shariga maxsus polimer moddadan yasalgan to'siq ustiga donador rux solinadi. Agar o'rta sharga o'rnatilgan jo'mrak ochilsa, naydan vodorod ajralib chiqadi. Jo'mrakni kattaroq yoki kichikroq ochib vodorod ajralib chiqishini boshqarib turiladi.

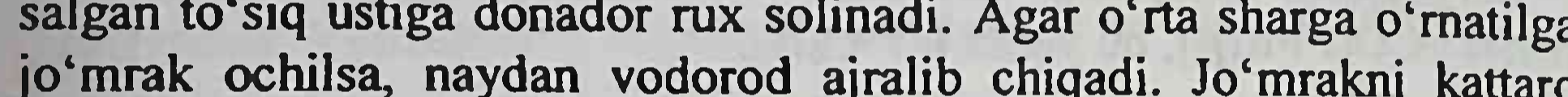
4. Amfoter metallarga ishqorlar ta'sir ettirish:



$$Zn + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2$$



$$2Al + 2H_2O + 2NaOH = 2NaAlO_2 + 3\ H_2$$

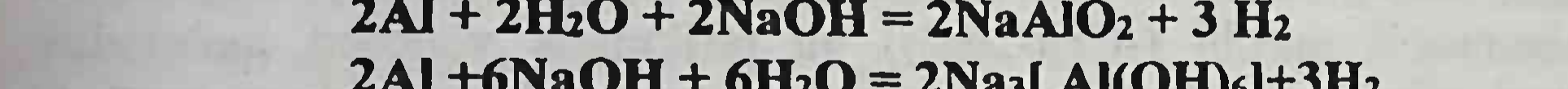


$$2Al + 6NaOH + 6H_2O = 2Na_3[\ Al(OH)_6] + 3H_2$$

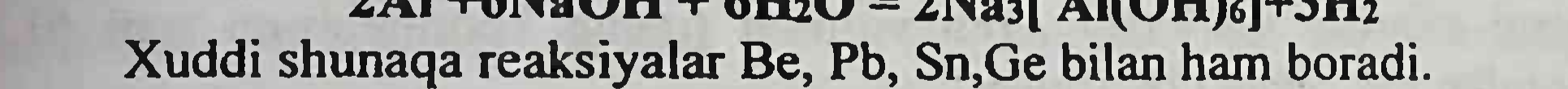
Xuddi shunaqa reaksiyalar Be, Pb, Sn,Ge bilan ham boradi.

Sanoatda olinishi. Sanoatda quyidagi usullarda olinadi:

1. 800°C da tabiiy gaz nikel katalizatordan o'tkaziladi:



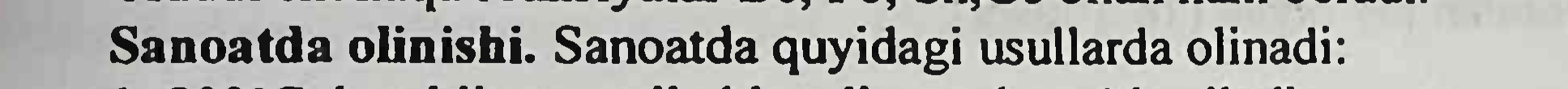
$$CH_4 + H_2O = CO + 3\ H_2$$



$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

2. Kuchli sovutish usuli. Vodorodni koks va suv gazidan gazlar aralashmasini sovutish usuli bilan past temperaturada olinadi.

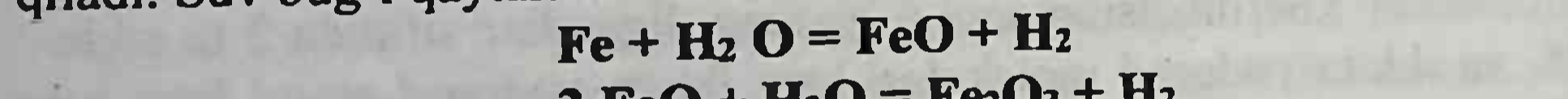
3. Ko'mir konversiyasi usuli.



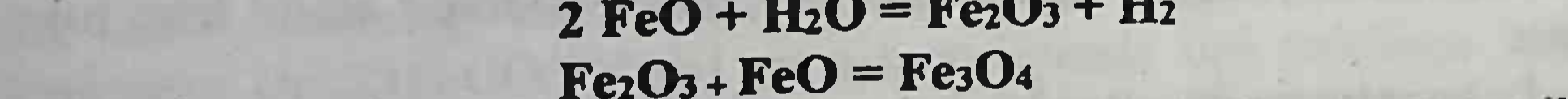
$$C + H_2O = CO + H_2$$

$CO+H_2$ aralashma suv gazi deyiladi. Reaksiya 500 °C da 25 atmosfera bosimda katalizator Fe_2O_3 yoki Cr_2O_3 ishtirokida amalga oshiriladi.

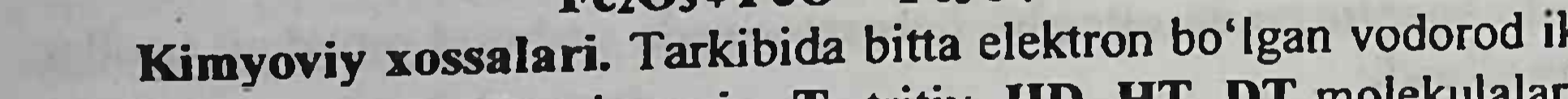
4. Temir bug' usuli Markaziy hamdo'stlik mamlakatlarida keng tarqalgan usul. Bu usulda 600-700 °C cho'g' holidagi temirni suv bug'i bilan ta'sirlanishiga asoslangan. Bunda temir bir necha mahsulotlar hosil qiladi. Suv bug'i qaytarilib vodorod hosil qiladi.



$$Fe + H_2\ O = FeO + H_2$$

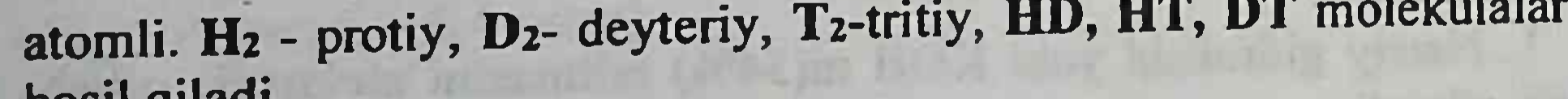


$$2\ FeO + H_2O = Fe_2O_3 + H_2$$



$$Fe_2O_3 + FeO = Fe_3O_4$$

Kimyoviy xossalari. Tarkibida bitta elektron bo'lgan vodorod ikki atomli. H_2 - protiy, D_2- deyteriy, T_2-tritiy, **HD, HT, DT** molekulalarini hosil qiladi.



$$H_2 = 2H - 435\ kj/mol.$$

Vodorod molekulasi kichik o'lchamga va massaga ega, qutblanishi oz, lekin molekula juda barqaror. Shu sababli suvda va organik erituvchilarda oz eriydi. Qattiq vodorod geksagonal kristall panjaraga ega. Molekulaning atomlarga parchalanishi yuqori haroratda 2000°Cda sezilarli tezlikda boradi.

Vodorod ham oksidlovchi, ham qaytaruvchilik xossalarini namoyon qiladi.

Odatdagi haroratda faqat ftor bilan reaksiyaga kirishadi:

$$H_2 + F_2 = 2HF$$

Qizdirilganda ftor xlor, brom, kislorod bilan reaksiyaga kirishadi.

Vodorodning qaytaruvchilik xossasidan ba'zi oddiy moddalarni ularning oksidlari va galidlaridan qaytarish uchun foydalaniladi:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

Oksidlovchi sifatida vodorod aktiv metallar bilan reaksiyaga kirishadi:

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

Vodorod kimyo sanoatida ammiak, metanol, xlorid kislota kabi moddalarni olishda shuningdek yog'larni, suyuq yog'larni gidrogenlashda ishlatiladi. Vodorod kelajak yoqilg'isi hisoblanadi. Oxirgi paytlarda kuchli tovush to'lqinlari suvni vodorod va kislorodga parchalashi va ajralgan vodorod va kislorodni qaytadan yoqib dvigatellarni yurgizish to'g'risidagi injenerlik yechimlari matbuotda e'lon qilingan.

18.2. Suv va uning xossalari

Suv. Vodorod va kislorodning kimyoviy birikmasi. Yer sharining 3/4 qismi suv bilan qoplangan. Miqdori 2.10^{18} t. Ko'p moddalarning 90% miqdori suv bo'ladi. Hayvon va o'simlik organizmida 75-86% suv bo'ladi.

Fizik xossalari. Suv rangsiz suyuqlik. 18°C da toza suvning elektr o'tkazuvchanligi $4,4.10^{-8}$ om^{-1} sm^{-1}. Toza suv elektr tokini deyarli o'tkazmaydi. Agar 1 atm bosim, 0°C haroratda u muzga aylanadi. 100°C dan yuqorida suv bug'ga aylanadi. 4°C da suv eng katta zichlikka ega bo'lib, ρ= 1 g/sm^3 ga teng.

Muz – rangsiz, ρ= 0,9168 g/sm^3. Suvdan yengil. Bosim 2000 dan 6500 atm gacha borsa, muz har xil formalarga o'tadi. 21700 atm bosimda muzning 7 xil modifikatsiyasi bor. Uning zichligi d=1,5; suyuqlik harorati $T_{suyq.}$=+76°C u issiq muz deyiladi.

Kimyoviy xossalari: Suv molekulasining dipol momenti $\mu=1,74.10^{-18}$ sp^3 gibridlangan, lekin gibrid orbitallarning ikkitasida bog'lanmagan 2 elektron jufti aylanadi. Suvning dielektrik doimiysi 81 ga teng. Etanolniki 27, efirniki 2.

1000°C da suv parchalanadi:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2 - 490,4\ kj$$

Bu reaksiya qaytar bo'lib 5000°C da suv vodorod va kislorodga to'la parchalanadi. Suv kuchsiz elektrolit. 555 mln molekuladan bittasi ionlarga ajralgan bo'ladi.

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-\ K_{suv}=1,8.10^{-16}$$

Oksidlanish -qaytarilish reaksiyalarida suv odatda muhit vazifasini bajaradi.

Kuchli qaytaruvchilar ta'sirida odatdagi va yuqori haroratlarda suv oksidlovchi bo'ladi. Masalan: ishqoriy va ishqoriy-yer metallari bilan sovuq holda, Fe, C va boshqalar yuqori haroratda ta'sirlashadi.

$$2H_2O + 2Na = 2NaOH + H_2$$

$$\left.\begin{array}{l} 2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-\ 1 \\ Na - 1e \dashrightarrow Na^+\ 2 \end{array}\right|$$

Kuchli oksidlovchilar ta'sirida suv qaytaruvchilik xossalarini namoyon etadi: $F_2 + H_2O = 2HF + O$ (yonadi)

$$\left.\begin{array}{l} F_2 + 2e \rightarrow 2F^-\ 1 \\ H_2O - 2e \rightarrow O + 2H^+\ 1 \end{array}\right|$$

Boshqa moddalarning molekulalariga suvni birikishining 3 xil turi ma'lum: 1) ion, 2) koordinatsion, 3) adsorbsion.

– ishqoriy va ishqoriy-yer metallari, ularning oksidlari va kislotali oksidlar bilan suv **ion turda** reaksiyaga kirishadi.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \quad P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$
$$Na_2O + H_2O = 2NaOH \quad N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

– akvakomplekslarda dipol xarakterga ega bo'lgan suv molekulalari musbat zaryadlangan kompleks hosil qiluvchi ionga tortilish xususiyatiga ega bo'lib, bu **koordinatsion birikish** bo'ladi.

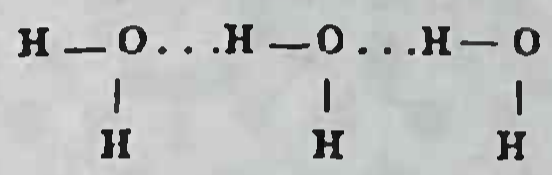
$$CoCl_2 + 6H_2O \rightarrow [Co(H_2O)_6]Cl_2$$
$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow [Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$$

Akvakomplekslarning parchalanishi tuz rangining o'zgarishi bilan boradi.

– molekulalararo kuchlar ta'siri tufayli har qanday modda ham ma'lum miqdorda suvni o'z sirtiga **adsorbsiya qilish** xossasiga ega.

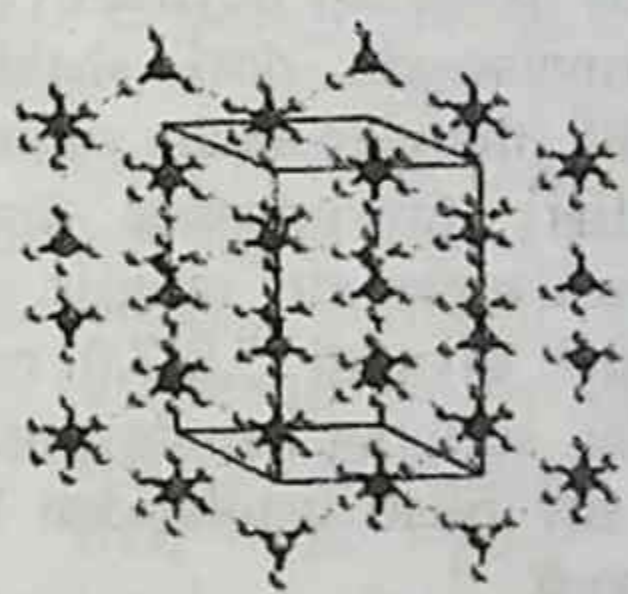
Adsorbsiya jarayonida moddaga birikkan suv gigroskopik suv deyiladi. U 100°C da qizdirilsagina suv chiqib ketadi. H_2SO_4, $CaCl_2$, P_2O_5 suvni adsorbsion yutadi.

Vodorod bog'lanish. Qattiq va suyuq holatda suv molekulasi $(H_2O)_n$. 4°Cda n=4, 0°Cda n=6. Molekulalarning assotsiatsiyalanishi vodorod bog'lari hisobiga sodir bo'ladi.



Elektromanfiy elementlarning va bo'linmagan elektron juftlarning borligi vodorod bog' yuazaga kelishiga sababchi bo'ladi (vodorod atomi, F, O, N va boshq.). Masalan, HF molekulalari juda oson assotsilanadi. Bu holatda 5 molekula HF hosil bo'lishi kuzatiladi: $(HF)_5$

Muz tarkibida suvda vodorod bug' yuzaga keladi. Odatda past bosimda muz fazasi geksagonal tuzilishga ega, har bir kislorod atomi tetraedrik qurshovda turadi va har molekula atrofida to'rtta kislorod bor. Kislorod atomlari bir-biri bilan vodorod bog'lari bilan bog'langan. H-O ...O va O...H-O muz strukturasida taqsimlangan (18.6-rasm).

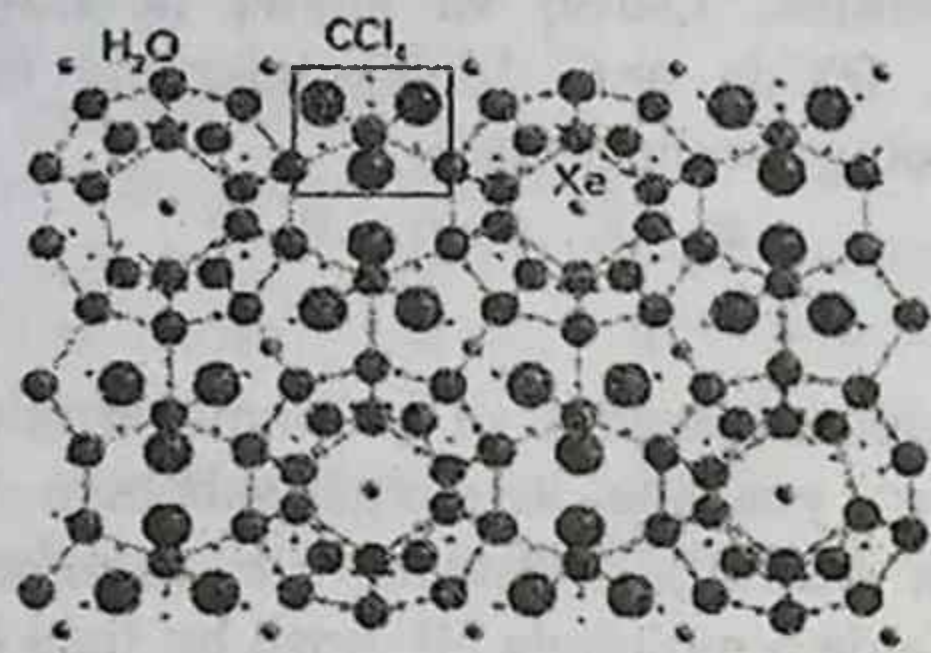


18.6-rasm. Muzning strukturasi.

Suv molekulalaridan iborat kristallik karkasdan tuzilgan klatratlarni suv hosil qilishi mumkin, bunda molekulalar vodorod bog'lari bilan bog'langan. Karkasni ichida "begona molekulalar" yoki ionlar joylashgan. Misol sifatida shunday tarkibli klatrat sifatida - $Xe_4(CCl_4)_8(H_2O)_{68}$ olinishi mumkin. O'xshash klatratlar[40] (gazlarning gidratlari) yuqori va past bosim haroratda Ar,Xe va CH_4 ishtirokida hosil bo'ladi (18.7-rasm). Bu holatda poliederlar to'la band etilgan. Klatratlarning strukturasi shu bilan qiziqki, ularda tartibli holat vodorod bog'lari yordamida yuzaga keladi va bunda oqsillarning atrofida protein molekulalari suv mo-

[40] D.Shriver and P. Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins, T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 286.

lekulasini ushlaganidek usulda tartibli joylanish yuzaga keladi. Yer qa'rida tarkibida metan ushlagan klatratlar yuqori bosimda tabiiy gazning juda katta miqdori ana shu holatda mavjud bo'ladi deb hisoblanadi.



18.7-rasm. $Xe_4(CCl_4)_8(H_2O)_{68}$ tarkibli klatratning tuzilishi.

Tabiatdagi suv o'z tarkibida organik va anorganik qo'shimchalar tutadi. Anorganik qo'shimchalar ishqoriy va ishqoriy yer metallarining hamda magniy, kalsiy temir tuzlaridir. Tarkibida anchagina kalsiy va magniy tuzlari bo'lgan suv qattiq suv deyiladi.

Tibbiyotda va farmatsiyada dori shakllari tayyorlash uchun ishlatiladigan suvga tozalik jihatidan ancha yuqori talablar qo'yiladi.

Suyuq dori shakllari tayyorlashda **tozalangan suv** (Aqua purificata) ishlatiladi. Tozalangan suv rangsiz, mazasiz, hidsiz va tiniq bo'lishi kerak. Uning pH qiymati 5,0-7,0 orasida bo'lib, tarkibida nitratlar, nitritlar, xloridlar, sulfatlar hamda ammiak qoldiqlari bo'lmasligi kerak. Tozalangan suv olish usullaridan biri uni haydash, ya'ni distilatsiya usuli hisoblanadi.

Ichimlik suvlari tarkibida organik moddalar qoldig'i ko'p bo'lsa, suvni haydashdan oldin mikroorganizmlardan tozalash uchun 1% $KMnO_4$ bilan ishlov beriladi. Bunday suvni haydashdan oldin 10 l suvga 25 ml 1% li $KMnO_4$ solinib 6-8 soat tindiriladi. Ajralib chiqqan atomar kislorod organik moddalarni oksidlab yuboradi:

$$2KMnO_4+H_2O=2MnO_2+2KOH+3O$$

Og'ir suv. $_1^2D$ izotopi kislorod bilan D_2O birikma hosil bo'ladi. Bu birikma og'ir suv deyiladi. Tabiatda har 5500-8000 molekula oddiy suvga 1 ta molekula og'ir suv to'g'ri keladi. Og'ir suv oddiy suvni elektroliz qilib olinadi. Bunda D_2O o'zgarishga uchramasdan elektrolitning qoldig'ida yig'iladi. Luis 20 l suvdan 0,3 ml og'ir suv D_2O oldi.

D_2O rangsiz, siropsimon suyuqlik, zichligi d =1,10421 g/sm^3, suyuqlanish harorati T_{suyur} = 3,8°C, qaynash harorati T_{qayn} = + 101,4°C.

D_2O yadro texnikasida katta ahamiyatga ega. U yadro reaktorida neytronlarni sekinlashtiruvchi modda sifatida, deyteriy olish uchun xomashyo sifatida va termoyadro reaksiyalarida ishlatiladi.

Odam organizmida vodorod uglerod, azot, oltingugurt bilan kovalent bog'langan. Vodorod oshqozon shirasida gidroksoniy ioni holatida. Shu ion ham mikroblarga qarshi ta'sirga ega, ham oqsillar, polisaxaridlar va boshqa biologik birikmalarning gidrolizlanishiga ta'sir etadi.

18.3. Vodorod peroksidi va uning xossalari

Vodorod peroksidi. H_2O_2 rangsiz, siropga o'xshagan suyuqlik. Zichligi d=1,4633 g/sm^3, suyuqlanish harorati T_{suyq}=0,43°C, 26 mm simob ustuni bosimda qaynash harorati T_{qayn}=68°C, 65 mm sim. ustunida 85°C, atmosfera bosimida T_{qayn} = 150,2°C.

$$\overset{+1}{H} - \overset{-1}{O} - \overset{-1}{O} - \overset{+1}{H}$$

H - O - O – H. Vodorod peroksid molekulasida H-O-orasining uzunligi 0,095 nm, O-O orasidagi masofa 0,148 nm ga teng. H-O-O bog'lari orasidagi burchak 95°C ni tashkil etadi.

Vodorod peroksid beqaror birikma. Oson parchalanadi:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 + 195{,}15\ kJ$$

151°C da vodorod peroksid portlaydi. Suvli eritmalarda vodorod peroksid kuchsiz kislota va 2 bosqichda dissotsiatsiyalanadi.

$$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^-$$
$$HO_2^- \leftrightarrow H^+ + [O_2]^{2-}$$

H_2O_2 nordon va asosli tuzlar hosil qiladi. **$NaHO_2$, Na_2O_2, BaO_2.**

H_2O_2 oksidlovchilik va qaytaruvchilik xossalarini namoyon qiladi. H_2O_2 kisloroddan kuchliroq oksidlovchi.

Vodorod peroksidi oksidlovchi. H_2O_2 oksidlovchi bo'lganda:

1. Kislotali muhitda H_2O_2 H^+ ionlari bilan birikib suv molekulasini hosil qiladi.

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2\ H_2O$$
$$2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2\ H_2O$$
$$2KJ + H_2O_2 + H_2SO_4 = J_2 + 2\ H_2O + K_2SO_4$$

2. Neytral va ishqoriy muhitda oksidlovchi H_2O_2 2ta elektron biriktirib OH^- ionlarini hosil qiladi.

$$H_2O_2 + 2e = 2OH^-$$

$KNO_2 + H_2O_2 = H_2O + KNO_3$

$2KCrO_2 + 3H_2O_2 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + 4H_2O$

$PbS + H_2O_2 = PbSO_4 + H_2O$

Vodorod peroksidi qaytaruvchi. Oksidlovchilar $KMnO_4$, Ag_2O, CrO_3 va b. ishtirokida vodorod peroksid qaytaruvchilik xossasini namoyon qiladi.

1. Kislotali va neytral muhitda vodorod peroksid 2ta elektron berib, vodorod ionlari va kislorod molekulasini hosil qiladi.

$$H_2O_2 - 2e = 2H^+ + O_2$$

Misol:

$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

$K_2Cr_2O_7 + 3H_2O_2 + 4H_2SO_4 = 3O_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + K_2SO_4$

$$Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow 2Ag + O_2 + H_2O$$

2. Ishqoriy muhitda OH^- ionlarini biriktirib suv va kislorod hosil qiladi.

$$H_2O_2 + 2OH^- - 2e = 2H_2O + O_2$$

$$2K_3[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + 2KOH = 2K_4[Fe(CN)_6] + O_2 + 2H_2O$$

Olinishi. Vodorod peroksid natriy yoki bariy peroksidlarga kislota ta'sir ettirib olinadi.

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O_2$$

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Dunyoda ishlab chiqariladigan vodorod peroksidlarning 30%i 50%li sulfat kislotani elektroliz qilish orqali olinadi.

$2H_2SO_4 = 2H^+ + 2HSO_4^-$

katodda $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

anodda $2\ HSO_4^- - 2e \rightarrow = H_2S_2O_8$ (peroksodisulfat kislota)

$H_2S_2O_8 + 2H_2O = H_2O_2 + 2H_2SO_4$

Ishlatilishi. 30% li vodorod peroksid eritmasi (pergidrol) va 73-90%li eritmalari sotiladi. Vodorod peroksid ko'p bo'yoqlarni oqartiradi. Shu xossasi tufayli 6% vodorod peroksidi ipak, soch, jun va boshqalarni oqartirish uchun ishlatiladi. U harbiy va raketa texnikasida, 3% li eritmasi tibbiyotda dezinfeksiyalovchi modda sifatida qo'llaniladi.

H_2O_2 ning ishlatilishi uning oksidlovchilik xossalariga va qaytarish mahsulotlarining mutlaqo bezararligiga asoslangan. Yaralarga ishlov berilganda ajraladigan kislorod: mikroblarga, teri rangiga qarshi va yarani

tozalash, ko'pik hosil qilish hamda teri to'qimalarini parchalash xossalariga ega.

30% li vodorod peroksidi eritmasi kosmetikada o'smirlarda hosil bo'ladigan xavfsiz o'sma va yunglarni olib tashlashda ham ishlatiladi.

18.4. 1-guruh s-elementlar

Bu guruh elementlariga litiy, natriy, kaliy, rubidiy, seziy va fransiy kiradi. Barcha guruh a'zolarining tashqi elektron qavatida bittadan s elektronlar bor. Ularning asosiy kattaliklari 18.1- jadvalda berilgan.

Element tartib nomeri ortishi bilan atom va ionlarning radiusi ortadi. Shu metallarning suyuqlanish harorati kamayadi. Metallarning eng yengili litiydir.

I guruh s-elementlarining eng muhim kattaliklari

18.1-jadval

Asosiy kattaliklar	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
At. m.	6,94	22,99	39,1	85,47	132,9	[223]
Elektron formulasi	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
At. rad. ,nm	0,066	0,095	0,133	0,148	0,268	-
Ion rad. ,nm	180	97,8	63,5	38,7	28,5	-
S. h.,°C	0,53	0,97	0,86	1,53	1,9	-
Zichligi, g/sm^3						
Ionl. energiyasi $M \rightarrow Me^+$	5,39	5,14	4,34	4,17	3,89	3,98
Yer po'stlog'ida tarqalishi, %	$3,4 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,6	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	-

Faqat litiyning tashqaridan ikkinchi qavatida ikkita elektron bo'lsa, boshqa ishqoriy metallarning tashqaridan 2-qavatida 8 tadan elektronlar bor. Shuning uchun ham litiyning xossalari boshqa ishqoriy metallardan kimyoviy xossalari jihatdan farq bo'lishiga olib keladi. Bu metallarning ishqoriy metallar deyilishi, arabchada ishqor "yemiruvchi" degan ma'no beradi.

Barcha ishqoriy metallar ns^1 valent elektronga ega, lekin bu elektron yadro bilan bo'sh bog'langan. Ular birikmalarda +1 oksidlanish darajasini namoyon etadi. Litiydan seziygacha metallik xossalari kuchayadi.

Fransiy barcha ishqoriy metallardan eng faoli va og'iri hisoblanadi. Radioaktiv uni yarim yemirilish davri 22 daqiqa.

Tabiatda uchrashi. Ishqoriy metallar kimyoviy faolligi yuqoriligi sababli faqat birikmalar holida uchraydi. Tabiatda uchraydigan izotoplari: $_3^7Li$ (92,5%), $_3^6Li$ (7,3%).

Litiyning birikmalari nihoyatda ko'p. Uni 150 dan ortiq minerallari bor. Texnik ahamiyatga spodumen $LiAl(SiO_3)_2$ va litiy smolasi yoki lepidolit $KLi_2Al(Si_6O_{10})(F,OH)_2$, petalit $(Li,Na)AlSi_4O_{10}$.

Natriy birikmalari keng tarqalgan. Osh tuzi **NaCl**; glauber tuzi $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$, hind selitrasi KNO_3, natriy selitrasi, kriolit $Na_3[AlF_6]$; bura $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$.

Kaliy birikmalaridan silvinit $KCl \cdot NaCl$;

karnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$;

yer sharining asosiy po'stlog'i-ortoklaz $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

Rubidiy va seziy natriy va kaliy bilan birga, lekin kamroq uchraydi.

Olinishi. Natriy, litiy va kaliy asosan elektroliz usuli yordamida olinadi. Elektrolizga tuzlar yoki gidroksidlar uchratiladi. Rubidiy va seziy uning xloridlaridan kalsiy metalli bilan qaytarish orqali olinadi.

Xossalari. Ishqoriy metallar kub kristall panjaraga ega. Yangi kesilgan metallar ko'rinishi odatdagi metallarga o'xshaydi. Metallik yaltiroqlikka ega. Barcha ishqoriy metallar kerosin (seziy havoda portlaydi) ostida yoki inert gaz muhitida saqlanadi. Ishqoriy metallar yengil metallar hisoblanib, pichoq bilan oson kesiladi. Litiy kerosindan yengil, shuning uchun parafin ostida berk idishga yig'iladi. Ularning ichida eng qattiq holatda uchraydigani kaliy u yuqori issiq va elektr o'tkazuvchanlikka ega.

Ishqoriy metallar bilan ishlashda nihoyatda ehtiyot bo'lish kerak. Ular oson yonib ketadi, suv bilan shiddatli ta'sir etadi. Ayniqsa kaliy kerosin ostida uzoq saqlansa, superoksid qatlami bilan qoplangan bo'lib suv bilan ta'sir etganda shiddatli ta'sirlanib, yonadi va atrofga suv sachratadi. Ortiqcha ishqoriy metallar qoldiqlari etil spirtiga tashlab yo'q qilinadi va alkagolyatlarga aylantiriladi.

Litiy. Odatdagi sharoitda oq, yaltiroq, yumshoq va yengil metall. **LiCl** va **KCl** aralashmasini suyuqlanmadan elektroliz qilib olinadi. Anod sifatida grafit va katod sifatida temir olinadi.

Bundan tashqari Li_2O ni kremniy yordamida qaytarish:

$$2\ Li_2O + Si = 4Li + SiO_2$$

Odatda, bu jarayonda toza litiy oksidi va kremniy olinishi shart emas. Qaytaruvchi sifatida aluminiy ham ishlatiladi.

Xona haroratida kislorod bilan ta'sirlashib litiy oksidini hosil qiladi.

$$4Li+O_2=2Li_2O$$

Litiy oksidi kulrangli, suvda yaxshi eriydi. Litiy odatdagi sharoitda azot bilan ta'sirlashib oq rangli litiy nitridini hosil qilishi kuzatiladi:

$$6Li+N_2=2Li_3N$$

Qizdirilganda galogenlar Cl_2, Br_2 va I_2 bilan kuchli alanga berib yonadi va **LiCl, LiBr** va **LiI** ni hosil qiladi.

Birikmalaridan **LiF**, Li_2CO_3 va Li_3PO_4 suvda kam eriydi. Peroksidlari Li_2O_2, persulfidlari Li_2S_2, perkarbidlari Li_2C_2 ma'lum.

Litiyning tarkibida kislorod tutgan hosilalari($LiOH$,$LiNO_3$,Li_2CO_3) qizdirilsa nitritlar hosil qilib emas, balki oksid hosil qilgan holda parchalanadi:

$$2LiOH=Li_2O+H_2O;\ 4LiNO_3=2Li_2O+4NO_2+O_2$$

LiOH ni olish uchun **LiCl** ni suvdagi eritmasi elektroliz qilinadi:

$$2LiCl+2H_2O=2LiOH+H_2+Cl_2$$

Litiy ioni eng kichik o'lchamga ega bo'lib, eng yuqori qutblanuvchanligi bilan boshqa ishqoriy metallardan farqlanadi. Shuning uchun u koordinatsion soni 4 bo'lgan $[Li(H_2O)_4]^+$ akvakomplekslar hosil qiladi.

Litiy vodorod atmosferasida qizdirilganda litiy gidridini hosil qiladi:

$$2Li+H_2=2LiH$$

Litiy gidridi oq kristall modda, 680°C suyuqlanadigan ion bog'lanishli birikma.

Boshqa ishqoriy metallar. Tabiatda uchraydigan natriy izotopining massa soni 23. Kaliy uch xil atom massali izotop holatida uchraydi: 39, 40 va 41.

Barcha ishqoriy metallar kuchli qaytaruvchilar. Ular juda oson +1 zaryadli ionlarga o'tadi. Ionlanish entalpiyasining kichikligi, ionlarning sharsimonligi, kam qutblanuvchanligi ularning kimyoviy xossalarini belgilaydi. Kovalent bog' hosil qilish qobiliyati litiyda eng yuqori. Metallarning bug'larida Li_2, Na_2 hosil bo'lishida bog' kovalent. Boshqa bog'larda ion bog' hissasi ortib boradi.

Kislorodda yondirilganda faqat litiy oksid hosil qilib boshqa ishqoriy metallar peroksidlar va superoksidlarga aylanishi kuzatiladi:

$$2Na+O_2=Na_2O_2$$
$$K+O_2=KO_2$$
$$Rb+O_2=RbO_2$$
$$Cs+O_2=CsO_2$$

Peroksidlarni suv bilan ta'siridan vodorod peroksidi yoki kislorod hosil bo'ladi.

$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$ $2KO_2+2H_2O=2KOH+H_2O_2+O_2$

Peroksidlar yopiq sistemalarda kislorod manbasi sifatida ishlatiladi:

$$2Na_2O_2+2CO_2=2Na_2CO_3+O_2$$

$$4KO_2+2CO_2=2K_2CO_3+3O_2$$

Peroksidlardan oksidlarni metallar qo'shib olish mumkin:

$$Na_2O_2+2Na= 2Na_2O \quad K_2O_2+2K= 2K_2O$$

Natriy va kaliy oksidlari oq rangli, rubidiy va seziy oksidlari sariq rangli. Ishqoriy metallar oksidlari suv bilan shiddatli ta'sirlashadi. Oksidlarning faolligi Li_2O dan Cs_2O qarab ortib boradi. Ishqoriy metallarning gidroksidlari oq qattiq moddalar. Ular tabiatda uchramaydi. Ular ishqoriy metallar xloridlarining eritmalarini elektroliz qilish orqali olinadi.

$$2MeCl+2H_2O=2MeOH+H_2+Cl_2$$

Eng ko'p qo'llaniladigan natriy gidroksidi olish uchun ohakka soda qo'shib olinadi (shuning uchun kaustik soda):

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2= 2NaOH+CaCO_3\downarrow$$

Ishqiriy metallar gidroksidlari rangsiz kristall moddalar. Ularning suyuqlanish harorati nisbatan past (CsOH 346°C). Bu moddalar suvda yaxshi eriydi. NaOH va KOH ko'pincha o'yuvchi kaliy va natriy deb yuritiladi.

Ishqorlar o'ziga suv yutadi va havodan o'z tarkibiga CO_2 ni ushlab qoladi. Namdan tozalash uchun ishqorlar kuchli qizdiriladi. Karbonatlardan tozalash uchun esa ishqorlar etil spirtdan qayta kristallanadi, chunki karbonatlar spirtda amalda erimaydi.

Qattiq holdagi va konsentrlangan ishqorlar bilan ishlaganda alohida ehtiyot choralarini ko'rish kerak. Bu moddalar tirik to'qimalarni yemiradi, ayniqsa qattiq ishqor zarrachalarini ko'zga sachrashidan ehtiyot bo'lish kerak (kishini ko'r qiladi). Ishqorlar bilan ishlaganda, masalan, ishqorlarni maydalayotganda, himoya ko'z oynalari, rezina qo'lqoplaridan foydalanish zarur.

Ishqorlar suyuqlantirilganda shisha va chinni buyumlarni yemiradi. Kislorod ishtirokida platinani ham yemiradi. Ishqorlar kumush, nikel va temirdan yasalgan idishlarda suyuqlantiriladi. Agar ishqorlar shliflangan idishlarda saqlansa, ular yopishib qoladi.

Soda olish usullari keyinchalik uglerod mavzusida alohida ko'rib chiqiladi.

Ishqoriy metallar galogenlar bilan shiddatli va issiqlik chiqishi bilan ta'sirlashadi:

$$2Me+ F_2= 2MeF$$

Juda oson ishqoriy matallarning sulfidlari hosil bo'ladi:

$$2Me+S = Me_2S$$

Me_2S larni oltingugurt bilan qo'shib suyuqlantirilsa, persulfidlar hosil bo'ladi.

$$Na_2S,\ Na_2S_2,\ Na_2S_4,\ Na_2S_n\ n=1\text{-:-}6;$$

Ishqoriy metallar vodorod bilan oson ta'sirlashadi. Bunda metall gidridlari hosil bo'ladi. Ularning bog'lanishi ion tabiatli.

Suyuq ammiak bilan ishqoriy metallarning reaksiyasida amidlar, imidlar va nitridlar hosil bo'ladi.

$$2Na+2NH_3=2NaNH_2+H_2\quad 2Na+NH_3=Na_2NH+H_2$$

$$6Na+2NH_3=2Na_3N+3H_2$$

Natriy va boshqa ishqoriy metallar simobda eriydi va intermetallik birikmalar– amalgamalarga aylanadi.

Litiy – alangani qizil-binafsha rangga bo'yaydi. Natriy ishtirokida alanga sariq-g'isht rangga bo'yaladi. Kaliy alangani binafsha-siyoh rangga, pubidiy qizil, seziy esa binafsha tusga bo'yaydi. Shu usul bilan bu metallar borligi aniqlanadi.

Ishqoriy metallar galogenlar bilan galogenidlar, oltingugurt bilan sulfidlar, fosfor bilan fosfidlar, yuqori haroratda azot bilan nitridlar, vodorod bilan gidridlar hosil qiladi. Ishqoriy metallar suv bilan shiddatli ta'sir etib vodorod ajratadi va gidroksidlar hosil qiladi. Natriy birikmalari bu – Na_2CO_3, NaCl, NaOH, $NaNO_3$, Na_2SO_4; kaliy birikmalari esa – KNO_3, K_2CO_3, KCl. Natriy ioni qonning tarkibiga kiradi.

Ishqoriy metallar galogenidlari[41] NaCl tuzilishiga ega (osh tuzi) kation va anionlarning koordinatsiyasi (6,6), CsCl, CsBr va CsI anchagina ko'proq zichlanishga ega va koordinatsiya (8,8), yuqori bosimda Na, K va Rb galogenidlari CsCl strukturasiga va yana ham ko'proq zichlanishga ega bo'ladi.

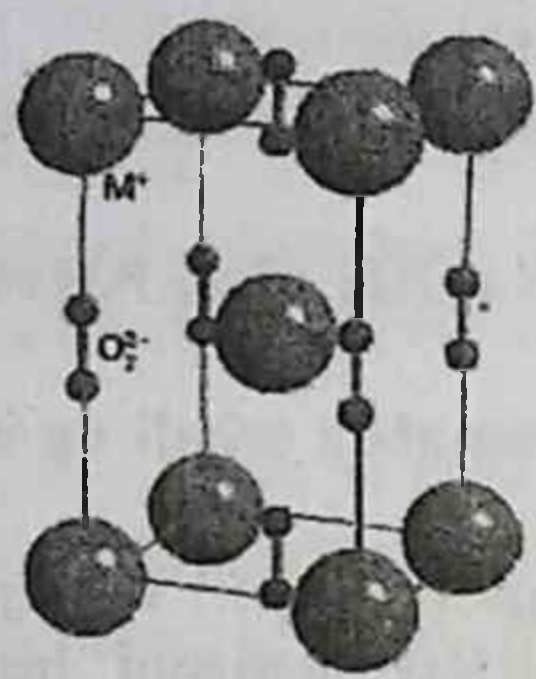
Lekin peroksidlar uchun zanjir hosil qilish (katenatsiya) borligi uchun juda ko'p xil birikmalar hosil bo'ladi. Masalan, Na_2O_2, KO_2, CsO_2, RbO_2. Peroksidlar MO_2 strukturaga ega (18.8-rasm). Maxsus sharoitda (kislorod, oksidlovchilar va suv bo'lmaganda) past oksidlari olingan: Rb_6O, Rb_9O_2, Cs_4O_4 , Cs_7O.

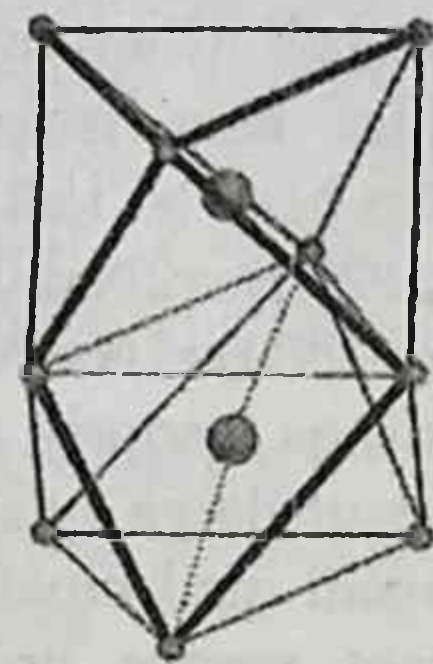
Bu birikmalar qora rangda juda reaksion qobiliyati yuqori. Bu birikmalar tuzilishini Rb_9O_2 misolida tushuntirish mumkin. Birikma tarkibidagi kislorod atomi rubidiyning oktaedrik qurshovida bo'lib, ikkita oktaedrning qirralari o'zaro bog'langan (18.9-rasm).

---

[41] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-450 с.

Bunday klaster mavjud bo'lishining asosiy sababi M^+ va O^{2-} ionlari orasidagi elektrostatik ta'sir, shuningdek butun metall tizimidagi delokallashgan kuchsiz M-M bog'lari deb hisoblanadi. RbO_2 alohida ajralmagan kristallida va delokallashgan valent elektronlar borligi bu birikmalarning elektr o'tkazuvchanligini ta'minlaydi.





18.8-rasm. MO_2 turdagi birikmalarning kristall tuzilishi.
18.9-rasm. Rb_9O_2 strukturasi. Bu klasterda Rb dan iborat oktaedrning markazida kislorod atomlari joylashgan.

Rentgenostrukturaviy tekshiruvlar asosida Li^+ ioni odatda tetraedrik yoki oktaedrik qurshovda bo'lishi aniqlangan. Masalan, Li_2O da koordinatsion son to'rtga teng (antifluorit struktirasi) va LiF da koordinatsion son 6 ga teng (NaCl strukturasi). Og'ir metallar xilma-xil koordinatsion sonni namoyish etadi. BeO ning past haroratdagi shakli vuyursit strukturasini egallagan.

Sulfidlar[42]. Isqoriy metallarning sulfidlari yuqori unumda metallar va oltingugurt ta'sirida hosil bo'ladi. Elektrokimyoviy sintez orqali Na_2S_n qator birikmalari olingan. Na_2S_5 ning strukturasi 18.10-rasmda ko'rsatilgan.

$$2Na(s)+4S(sж)=Na_2S_4(s)$$

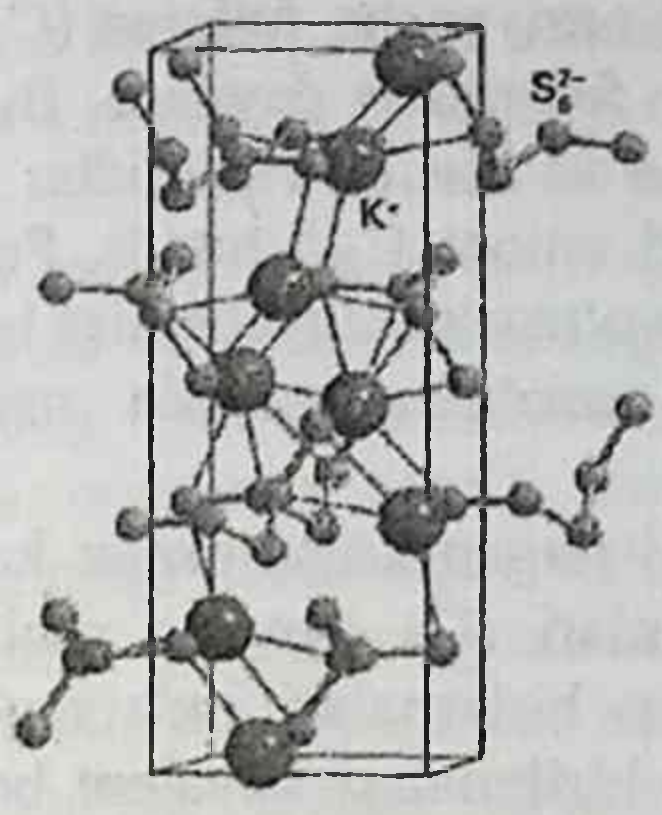
Nitridlar va karbidlar. Litiy va azot orasida xona sharoitida boradigan reaksiyada litiy nitridi hosil bo'ladi (18.11-rasm):

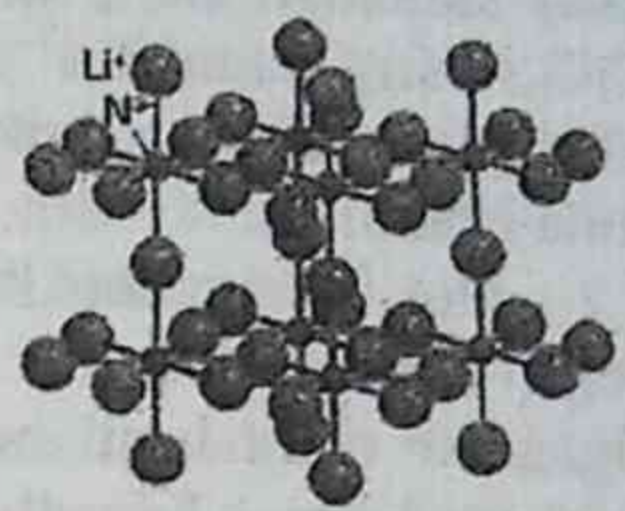
$$6Li+N_2=2Li_3N$$

Li_3N tarkibidagi litiyning koordinatsion soni 6 ga teng. Eng muhimi nitridlarda litiy ioni juda harakatchan. Bu esa o'z navbatida shunaqa birikmalarni kimyoviy tok manbalari sifatida ishatish mumkinligini ko'rsatadi.

---

[42] D.Shriver and P. Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins, T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong. W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 302.





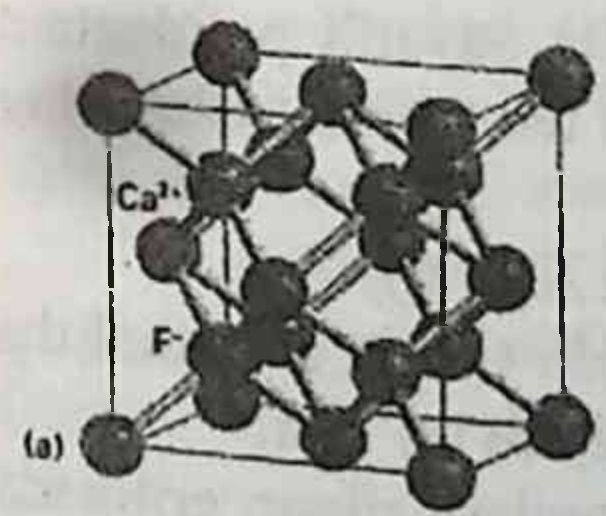
18.10-rasm. Na_2S_5 kristallarining tuzilishi.
18.11-rasm. Litiy nitrid strukturasi.

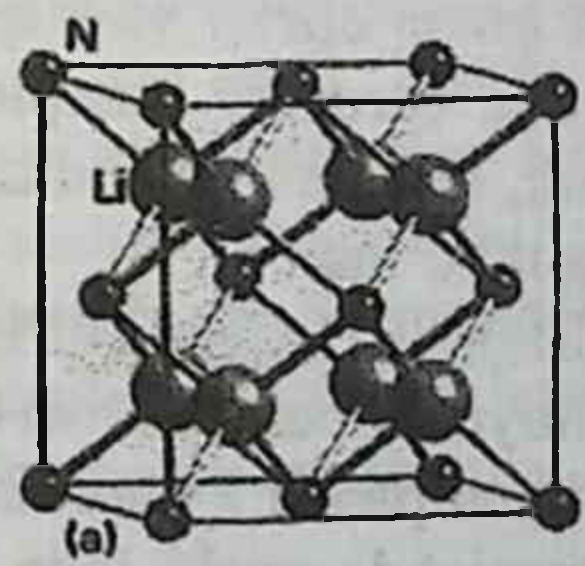
Yuqori bosimda litiy nitridi vodorod bilan ta'sir etib, litiyning imidi va amidini hosil qiladi:

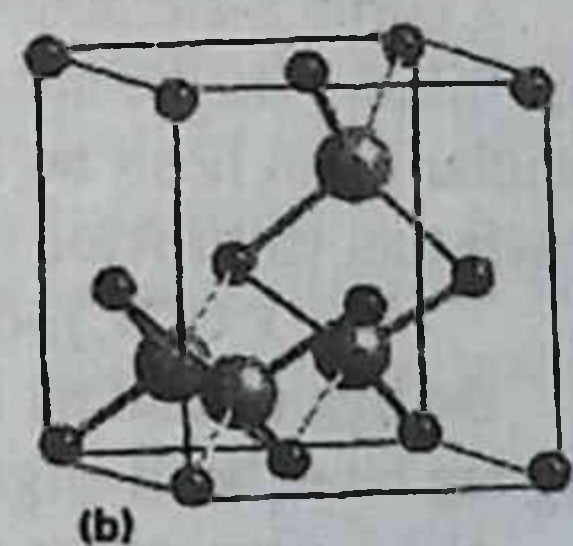
$$Li_3N(q) + H_2(g) \rightarrow Li_2NH(q) + LiH(q)$$
$$L_2NH(q) + H_2(g) \rightarrow LiNH_2(q) + LiH(q)$$

Li_2NH antifluorit strukturasiga ega bo'lsa (18.12-rasm a) $LiNH_2$-buzilgan antifluoritni namoyon etadi (18.12-rasm b). Ayni holatda NH_2^- ning kub kristall panjarasi tetraedrik bo'shliqlarning yarmini egallagan. Fluoritda koordinatsiya 8,4 va antifluoritda 4,8 ga teng bo'ladi. Antifluoritda bo'lsa, kation va anionlar o'z joylarini almashtiradi.

Karbidlar. Litiy asetilenidlar tipidagi karbidlar - L_2C_2 hosil qiladi va o'z tarkibida dikarbid ioni -C_2^{2-} tutadi. Kaliy, rubidiy va seziy past haroratda C_8K turdagi karbidlar hosil qiladi. Elektrokimyoviy sintezda hosil qilingan LiC_6, elektr toki manbalari tayyorlashda ishlatiladi.





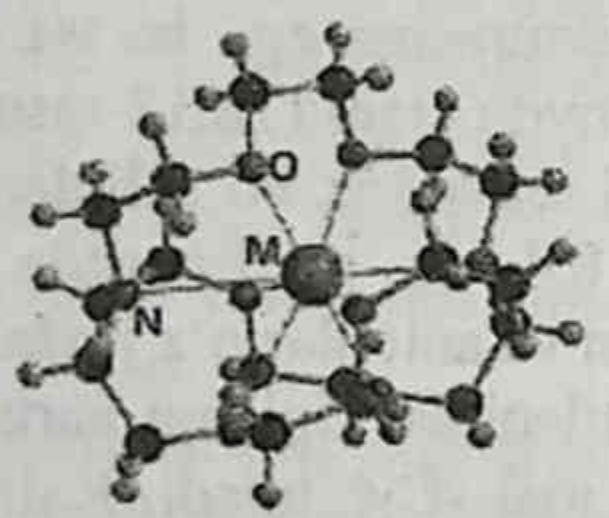


18.12-rasm. Fluorit struktirasi (a), unga o'xshash Li_2NH(a*) va $LiNH_2$ (b) ning tuzilishi.

Ishqoriy metallar natriydan boshlab seziygacha fulleren (C_{60}) bilan juda qiziq birikmalar hosil qiladi. Ular fulleridlar deyiladi. Bu bir xil miqdorda metall bo'ladi: Na_2C_{60} ,Cs_3C_{60} va K_6C_{60}. Fulleridlar ishqoriy metallarning kationlari (M^+) va fullerid anioni C_{60}^n tutadi. Fulleridlar orasida K_3C_{60} uning anioni C_{60}^{3-} 30 K da o'ta o'tkazuvchanligi bilan farq qiladi. Shunga o'xshash birikmalar nanotexnologiyada nanonaylar tayyorlashda ishlatiladi.

1 va 2-s-blok elementlari kationlari tutgan komplekslar katta ahamiyatga ega. Ayniqsa 2-guruh elementlari (Ca dan Ba gacha) polidentant ligandlar bilan hosil bo'ladigan birikmalari juda muhim. Bu ionlarning monodentant ligandlar bilan birikmalari kovalent bog' hosil qilish moyilligi ozligi uchun beqaror birikmalar hisoblanadi.

Kraun efirlari bo'lsa, masalan 18 kraun-6 (1) ishqoriy metallar ionlari bilan suvsiz erimalarda komplekslar hosil qiladi va bu birikmalar suvsiz eritmalarda cheksiz mavjud bo'la oladi. Bu qatorga bisiklik ligandlarni ham olsa bo'ladi, ular ancha barqaror komplekslar, hatto suvda ham barqaror bo'ladi. Ayni ligandlar struktura jihatdan tanlab ta'sir etadi va eng asosiysi kation va ligandning sig'imi mos kelishi e'tiborga olinadi:



18.13-rasm. 2,2,2-kriptandlar bilan ishqoriy-yer metallarining komplekslari.

2 guruh s-elementlar kraun efirlar va kriptandlar bilan komplekslar hosil qiladi. Bu holatda eng barqaror komplekslar zayadli polidentant ligandlar bilan hosil bo'ladi, masalan etilendiamin tetra sirka kislotaning natriyli tuzi ishtirokida hosil bo'ladi:

$$(^-OOC)_2\text{-}(CH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2)_2(COO^-)_2),$$

Bu ligand analitik kimyoda muhim o'rin tutadi. Qattiq holatda Edta ning mg bilan hosil qilgan kompleksi 7 koordinatsiyali bo'ladi.

Natriyning suyuq ammiakda erishi juda suyuqlantirilgan eritmada quyidagicha tasavvur etish mimkin (bu yerda sol ammiak eritmasi) (sol-erituvchi):

$$Na(q) \leftrightarrow Na^+(sol) + e^-(sol)$$

Bu eritmalar ammiakning qaynash haroratida (-33 ° C) saqlanishi va barqaror bo'ladi. Lekin ularning barqarorligi kam va d-elementlar ishtirokida katalitik ta'sir amalga oshadi:

$$Na(q) + e^{-}(sol) + NH_3(s) \leftrightarrow NaNH_2(sol) + 1/2H_2(g)$$

Agar eritmalar konsentrlangan bo'lsa elektronlar kationlar bilan assotsilangan va eritma kulrang holatda bo'ladi. Optik spektrlar va eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi ko'rsatadiki, bu eritmalarda metallarga o'xshash e(sol) ning kationlar bilan assotsilanishi va eritmaning rangi metallarga o'xshash bo'lishi kuzatiladi.

Ishqoriy metallarning tabiatiga bog'liq ravishda ishqoriy metallar efirda va alkilaminlarda erishi hamda ularning yutilish spektrlari metall tabiatiga bog'liq bo'ladi. Alkid ionidan (Natriy natrididan) erituvchiga zaryad ko'chishi amalga oshadi. Alkid ionlari mavjudligini ikkinchi isboti alkid ionlarining ikkita juftlashmagan elektron va $1s^2$ elektron konfiguratsiya hisobiga diamagnetizmning yuzaga kelishi hisoblanadi.

Kaliy va natriy qotishmasi spektrlari, shuningdek toza natriyning erishi spektrlari metall tabiatiga bog'liqligini ko'rsatadi. Ayni paytda qotishmaning etilendiamin eritmasida eriganida spektrda solvatlangan elektronlarga tegishli chiziqlar mavjud emas. Shunday qilib, erish jarayoni uchun quyidagi tenglama yozilishi mumkin (sol-etilen diamin eritmasini ko'rsatadi:

$$2Na(q) \rightarrow Na^{+}(sol) + Na^{-}(sol)$$

$$NaK(q) \rightarrow (K^{+}(sol) + Na^{-}(sol)$$

Kriptandlar bilan kationlarning kompleks hosil qilishi qattiq natridlar hosil bo'lishida ligandlar sifatida kriptandlardan foydalangan holda qattiq natridlar, masalan, $[Na^{+}(2.2.2)]^{+}[Na^{-}]$, bu yerda (2.2.2) kriptandni ko'rsatadi. Rentgenostrukturaviy tekshiruvlar $[Na(2.2.2)]^{+}$ va $[Na^{-}]$ ionlari borligini va kristall bo'shliqlarida Na ionlari joylashgani hamda ionlar radiusi ancha katta ekanligini ko'rsatadi.

Natridlar va boshqa alkidlarning olinishiga erituvchi va ligandning kimyoviy xossalari ancha ta'sir etadi. Bundan tashqari, tarkibida solvatlangan elektronlar tutgan, elektridlarning kristallanishi orqali bunday birikmalar tuzilishi rentgenostrukturaviy tahlillarda aniqlangan.

Metallorganik birikmalar[43]. S-elementlar organik kimyoda ko'p qo'llaniladigan metallorganik birikmalar hosil qiladi. Ularni orasida Grinyar reaktivi va metillitiy ancha mashhur.

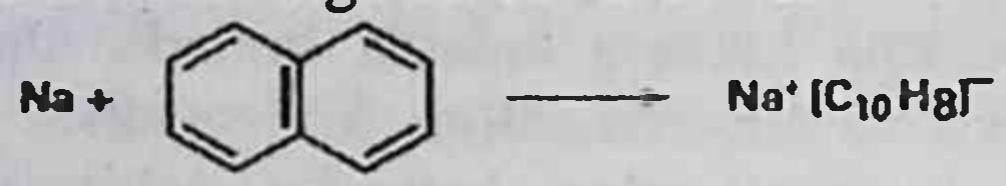
---

[43] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-455 с.

Metallik natriy va siklopentadiyen orasidagi ta'sirda tetragidrofuran eritmasi olinsa, siklopentadienil natriy hosil bo'ladi:

$$Na(s)+C_5H_6= Na_+[C_5H_5]^-+1|2\ H_2$$

Bu birikmalar keyinchalik aromatik birikmalarning litiyli, natriyli va kaliyli birikmalari olinishiga sababchi bo'ldi.



Dimelmerkuriyning metallik natriy bilan ta'sirida organik erituvchilar ishtirokida metilat natriy olingan:

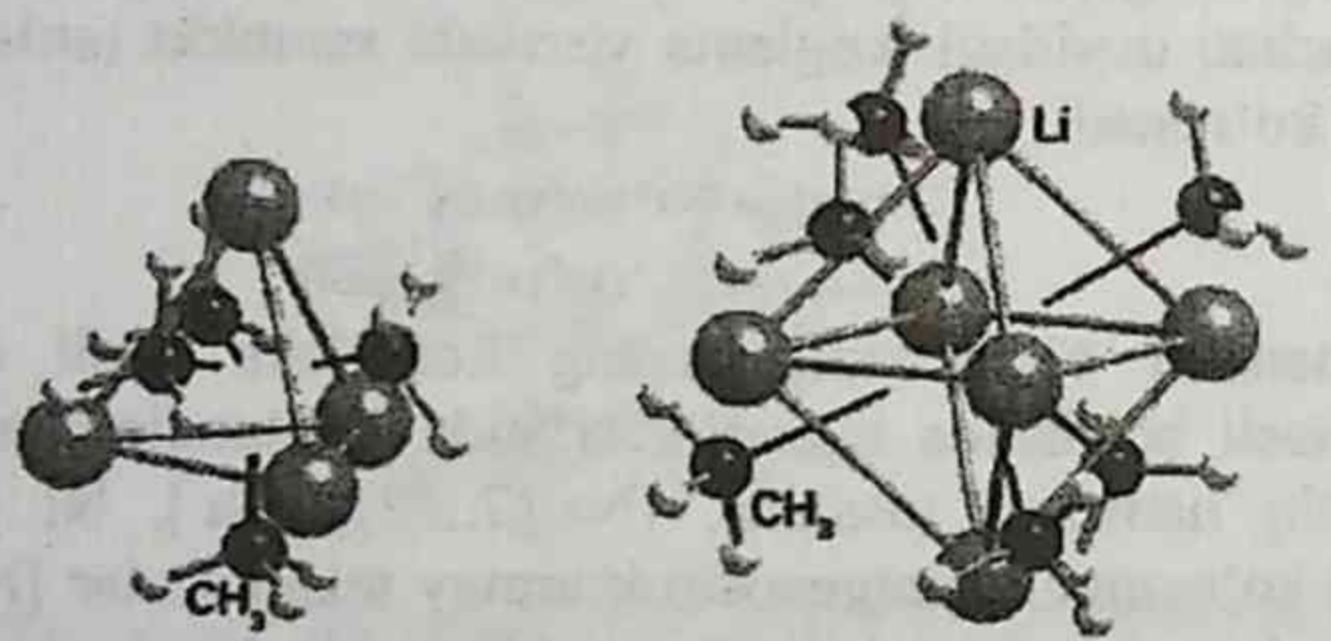
$$Hg(CH_3)_2+2Na=2Na(CH_3)_2+Hg$$

Organik sintezda litiyning organik birikmalari katta ahamiyatga ega. Ana shu reaksiyalarda erituvchi sifatida tetragidrofuran ishlatiladi. Butil xlorid va metallik litiy orasida butul litiy olingan:

$$BiCl+2Li=BuLi+LiCl$$

$$BuLi+2C_6H_6=Li(C_6H_5)+LiC_6H_5$$

Metillitiy ($LiCH_3$) sintez qilish uchun suvsizlantirilgan efir erituvchi sifatida ishlatilgan. Boshqa erituvchilarda $Li_6(CH_3)_6$ olingan. Shuningdek $Li_4(CH_3)_4$ ham ma'lum (18-14-rasm).



$Li_4(CH_3)_4$ $Li_6(CH_3)_6$

18.14-rasm. $Li_4(CH_3)_4$ va $Li_6(CH_3)_6$ metall organik birikmalarining tuzilishi.

Ishqoriy metallarning tuzlari. Deyarli barcha kislotalar bilan tuzlari ma'lum. Bu tuzlar suvda yaxshi eriydigan, ionli kristall panjaraga ega birikmalardir.

Analitik kimyoda litiy va natriyning tuzlaridan 4,4'-dimetilaminodifenil metanning metanoldagi eritmasi holatida cho'ktirishi mumkin. Natriy va ruxning aralash uranilasetatlari ham $[NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O]$ suyultirilgan sirka kislotasidan cho'ktiriladi. Kaliy tuzlaridan $KHC_4H_4O_6$

(gidrotartaratlar) va $K_3[Co(NO_2)_6]$ suvda yomon eriydi. Ular ishqoriy metallarning sifat va miqdoriy tahlilida ishlatiladi.

Kalsinirlangan soda (Na_2CO_3), kristall soda ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), ichimlik sodasi ($NaHCO_3$) ko'p ishlab chiqaziladi.

Natriy gidroksidi sovun tayyorlashda, to'qimachilik va terichilikda organik moddalar olishda va boshqa maqsadlarda ishlatiladi. Natriy gidroksidi 328°C suyuqlanadi. 20°C da suvda 109 g natriy gidroksid eriydi. U kuchli ishqor, shuning uchun o'yuvchi natriy deb ataladi. Ishqor teriga tushsa terini kuydiradi. **NaOH** dan ayniqsa ko'zga sachrashidan ehtiyot bo'lish kerak, ko'zga tushsa ko'zni ko'r qiladi.

Osh tuzi **NaCl**– natriy metalli, xlor, natriy gidroksid, xlorid kislota ishlab chiqarishda xomashyo hisoblanadi.

Natriy sulfat glauber tuzi yoki mirabilit holatida $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ holida uchraydi. Tibbiyotda va shisha ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Kaliy tuzlaridan **KCl**, KNO_3, K_2SO_4 kaliyli o'g'itlardir. Kaliy nitrat qora poroxning tarkibiga kiradi: KNO_3-68%; C-17%; S-15%.

Seziy va rubidiy fotoelementlar tayyorlashda ishlatiladi. Nur ta'sirida **Rb** va **Cs** ning valent elektronlarini oson ajralishi yorug'lik energiyasini elektr energiyasiga aylantirish imkoniyatini beradi.

Ishqoriy metallarning tibbiyotda va farmatsiyada ishlatilishi. Hozirgi paytda litiy ionining organizmdagi o'rni ancha yaxshi o'rganilgan. Litiy ionlari inson psixikasidagi o'zgarishlarda asqotishi topilgan.

O'rtacha odam vazniga (70 kg) nisbatan organizmda kaliy 250 g, natriy –70 g ni tashkil etadi.

Natriy birikmalari organizmda asosan hujayra atrofidagi suyuqliklarda mavjud (qonda, limfa va ovqat hazm qilish shiralarida). **NaCl** hisobiga organizmdagi qon bosimi boshqarilib turadi.

Kaliy ioni organizmda hujayra ichidagi ion hisoblanadi. U ko'pgina boikimyoviy va fiziologik jarayonlarda, masalan, nerv impulslarining harakatida ishtirok etadi. Kaliy ionining qonda mo'tadil miqdorda bo'lishi yurakni normal ishlashi uchun kerak. Bir sutkada 2-3 g kaliy kerak bo'ladi.

Natriy gidrokarbonat ($NaHCO_3$) ichdan antatsid modda sifatida buyuriladi, shuningdek ingalatsiya, chayish, yuvish uchun tavsiya etiladi. Tibbiyot amaliyotida natriyning (xloridi, bromidi, iodidi, sulfati, tiosulfati, nitriti va b.) hamda kaliyning (xloridi, bromidi, iodidi va b.) keng qo'llaniladi.

Natriy xloridning (**NaCl**) suvdagi 0,9%li eritmasi izotonik eritma deyiladi. U organizm ko'p suyuqlik yo'qotganda quyiladi. 3-5-10% li

eritmalari gipertonik eritma deyiladi va yaralarga yiring tortuvchi vosita sifatida quyiladi. 2 - 5% li **NaCl** **$AgNO_3$** bilan zaharlanish sodir bo'lganda buyuriladi, shunda AgCl cho'kmasi hosil bo'lishi hisobiga zaharlanish oqibatlari tezda so'nadi.

Natriy bromid (**NaBr**) va kaliy bromid (**KBr**) tibbiyotda tinchlantiruvchi vosita sifatida ishlatiladi. Ular bosh miya qobig'idagi qo'zg'alish va tinchlantirish jarayonlarini me'yoriga keltiradi.

Natriy yodid (**NaI**) bo'qoq va endokrin kasalliklarini davolashda tavsiya etiladi.

18.5. 2-guruh s-elementlar

Bu guruh metallari qatoriga berilliy, magniy, kalsiy, stronsiy, bariy va radiy kiradi. Ular erkin holatda ishqoriy metallarga nisbatan qattiqroq. Ular yengil metallar, ammo ishqoriy metallardan suyuqlanish harorati balandroq. Xossalari jihatidan berilliy aluminiyga o'xshab ketadi. Ularda diagonal o'xshashlik kuzatiladi. Bu guruh elementlarining eng asosiy ko'rsatkichlari 18.2-jadvalda keltirilgan. Bu guruh elementlarining oksidlanish darajasi +2. Ularning sirtqi qavatida ns^2 holatda 2 tadan elektron bor. Bu guruh metallarining xossalari ishqoriy metallarnikiga qaraganda kuchsiz. Atom radiusi kattalashgan sari qaytaruvchi xossalari kuchayib boradi.

Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+} qatorida ionlarning radiusi ortib shu metallar gidroksidlarining asoslik xossalari kuchayadi.

Bariy, stronsiy va bariy qadimdan ishqoriy - yer metallari nomi bilan mashhur. Bunday nom metallarning gidroksidlarini ishqoriy xossaga egaligidan kelib chiqqan.

Berilliy. Berilliyni 1827-yilda Veller berilliy xloridni kaliy bilan qaytarib olgan. Yer sharida kam tarqalgan. Asosan berilliy minerali holatida uchraydi **[$Be_3Al_2(SiO_3)_6$]**, uning tarkibida 14% **BeO** mavjud. Aleksandrit (xrizoberill) minerali quyidagi tarkibga ega **$BeO \cdot Al_2O_3$** (Fenakit) minerali ham bor bo'lib, uning formulasi **$2BeO \cdot SiO_2$**. Metall holatdagi berilliy uning birikmalarini elektroliz qilib olinadi. Elektroliz uchun olingan suyuqlanma 50% **$BeCl_2$** va 50% **NaCl** (mass. %) bunda aralashmaning suyuqlanish harorati 300°C ga kamayadi (**$BeCl_2$** niki 440°C).

2-guruh s-elementlarining asosiy kattaliklari

18.2-jadval

Asosiy kattaliklar	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Atom massa	9,01	12,31	40,0	87,62	137,3	[226]
Elektron formulasi	$2s^2$	$3s^2$	8	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Atom radusi, nm	0,113	0,160	$4s^2$	0,215	0,221	0,235
Me^{2+}ion radiusi, nm	0,034	0,074	0,10	0,120	0,193	0,194
Suyuql. harorati,°C	1283	650	847	720	718	-
Zichligi, g/sm^3	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	-
Ionlanish energiyasi, $M \rightarrow Me^+$	9,323 $3,8 \cdot 10^{-4}$	7,645 1,9	6,13 3,3	5,695 $3,4 \cdot 10^{-2}$	5,212 $6,5 \cdot 10^{-2}$	5,28 -
Yer po'stlog'ida tarqalishi, %						$1 \cdot 10^{-10}$

Tabiatda uchraydigan berilliy izotopining massa soni 9 ga teng.

Xossalari. Berilliy kulrang tusli yengil metall. Qattiq va mo'rt modda. Metallning sirti oksid parda bilan qoplangani uchun kimyoviy faolligi kam.

Qizdirilganda kislorod va havoda berilliy oksidini hosil qiladi:

$$2Be+O_2=2BeO$$

Bir oz isitilganda galogenlar, oltingugurt va azot bilan ta'sirlashib ancha barqaror birikmalar hosil qiladi:

$$Be+F_2=BeF_2$$
$$Be+Cl_2=BeCl_2$$
$$Be+S=BeS$$
$$3Be+N_2=Be_3N_2$$

Suyultirilgan sulfat va xlorid kislotada eriydi. Issiq nitrat kislotada eriydi, lekin soviq nitrat kislotada passivlashadi.

$$Be+H_2SO_4=BeSO_4+H_2$$

Berilliy ishqorlarda eriydi va gidroksoberillatlar hosil qiladi:

$$Be+2NaOH+2H_2O = Na_2[Be(OH)_4]+ H_2$$

BeO ($t_{syuq.}$2560°C) va $Be(OH)_2$ ham amfoterlik xossasiga ega. BeF_2 ishqoriy metallar ftoridlari bilan ftor berillatlar hosil qiladi. BeF_2 suvda yaxshi eriydi.

$$BeF_2 +2 KF= K_2[BeF_4]$$
$$BeO+2NaOH = Na_2[Be(OH)_4]$$
$$Be(OH)_2+2NaOH = Na_2[Be(OH)_4]$$

Berilliy tuzlari oson gidrolizga uchraydi, bu tuzlar zaharli, lekin shirin ta'mli bo'ladi. Kislotali muhitda $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ akva kompleks hosil bo'ladi. Ishqoriy muhutda bo'lsa $[Be(OH)_4]^{2-}$ gidrokso komplekslar barqaror bo'ladi. Berilliy va unung birikmalari chang holatda atmosferada tarqalgani juda xavfli.

BeH_2 polimer strukturali qattiq modda. U berilliy xloridning efirdagi eritmasiga litiy gidridi ta'sir qilib olinadi:

$$BeCl_2+2LiH=BeH_2+2LiCl$$

Berilliy karbidlari o'zgaruvchan tarkibga ega (Be_2C va BeC_2).

$$2Be+C=Be_2C$$

Yuqori haroratda berilliyga asetilen ta'siridan olinadi:

$$Be+C_2H_2=BeC_2+H_2$$

BeC_2 gidrolizida asetilen hosil bo'ladi. Agar Be_2C ga suv ta'sir ettirilsa:

$$Be_2C+4H_2O=2Be(OH)_2+CH_4$$

$BeCl_2$ suvda yaxshi eriydigan. O'ziga suv tortuvchi rangsiz modda.

Berilliy ko'p metallar bilan qotishmalar hosil qiladi. Berilliy asosida inter metall birikmalar berillidlar olingan. Bu qotishmalar yuqori haroratda suyuqlanadi. Bunday qotishmalar samolyotsozlikda ishlatiladi ($TiBe_{12}$, MoB_{12}, $NbBe_{12}$ va boshqlar).

Berilliy birikmalari o'simliklar uchun xavfsiz, lekin tirik organizm uchun zaharli. Organizmda berilliy eruvchan fosfatlar hosil qilgani uchun ham suyakni bo'sh va mo'rt qilib qo'yadi. Berilliy birikmalari teriga ta'sir etadi.

Magniy. Magniy tabiatda keng tarqalgan. Uni 1808 - yilda X.Devi magniy sulfatini elektroliz qilib olgan. Asosiy minerallari magnezit $MgCO_3$; dolomit $MgCO_3 \cdot CaCO_3$; karnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Dengiz suvida $MgCl_2$ ning miqdori 0,38 % ga boradi, lekin ba'zi ko'llarda uning miqdori 30% ga ham yetadi. Magniyning yer po'stlog'idagi miqdori 2 % atrofida.

Tabiatda magniyning uchta izotopi bor: ${}_{12}^{24}Mg$ (78,6%), ${}_{12}^{25}Mg$ (10,11%), ${}_{12}^{26}Mg$ (11,29%). Uning uchta sun'iy izotopi ham olingan.

Olinishi. Magniy $MgCl_2$ yoki suvsizlantirilgan karnallitni elektroliz qilib olinadi. Magniy oksidi yuqori haroratda ko'mir bilan qaytarilishi orqali ham olinishi mumkin:

$$MgO+C=Mg+CO$$

Magniy olish uchun yuqori haroratda (1200-1300°C) elektr pechlarda va vakuumda dolomitni parchalab, hosil bo'lgan mahsulotlarga kremniy ta'sir ettiriladi:

$$2CaO \cdot MgO + Si = Ca_2SiO_4 + 2Mg$$

Xossalari. Magniy oq, kumushsimon, yengil metall. Havoda kam o'zgaradi, unung ustini oksid pardasi qoplagan.

Magniy kislotalardan oson vodorodni siqib chiqaradi. Suv bilan qaynatilganda oson ta'sir etadi. Havoda qizdirilganda **MgO** va ozgina Mg_3N_2 hosil qiladi.

Magniy gidridi MgH_2 kumush rang qattiq modda. U 175°C da magniy dimetilning parchalanishidan hosil bo'ladi:

$$Mg(CH_3)_2 = MgH_2 + C_2H_4$$

Magniyga vodorod ta'sir etilganda ham, agar katalizator sifatida magniy iodid ishlatilsa, magniy gidridi hosil bo'ladi.

MgO $MgCO_3$ dan olinadi. U kuydirilgan magneziy deyiladi. Magniy oksidi 2800°C da suyuqlanadigan kristall modda. Undan o'tga chidamli buyumlar, idishlar va tugel yasaladi.

$Mg(OH)_2$ suvda kam eriydigan, o'rtacaha kuchli elektrolit. $EK = 1,2 \cdot 10^{-11}$.

$Mg(OH)_2$ magniy tuzlariga ishqorlar ta'sir ettirilib olinadi. Magniy tuzlariga soda qo'shilganda gidroksikarbonatlar hosil bo'ladi. Bu tuz oq magneziy nomi bilan tibbiyotda ishlatiladi. Tabiatdagi silikatlardan talk $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ bolalar upasi tarkibiga kiradi. Asbest $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ issiq saqlovchi material sifatida ishlatiladi.

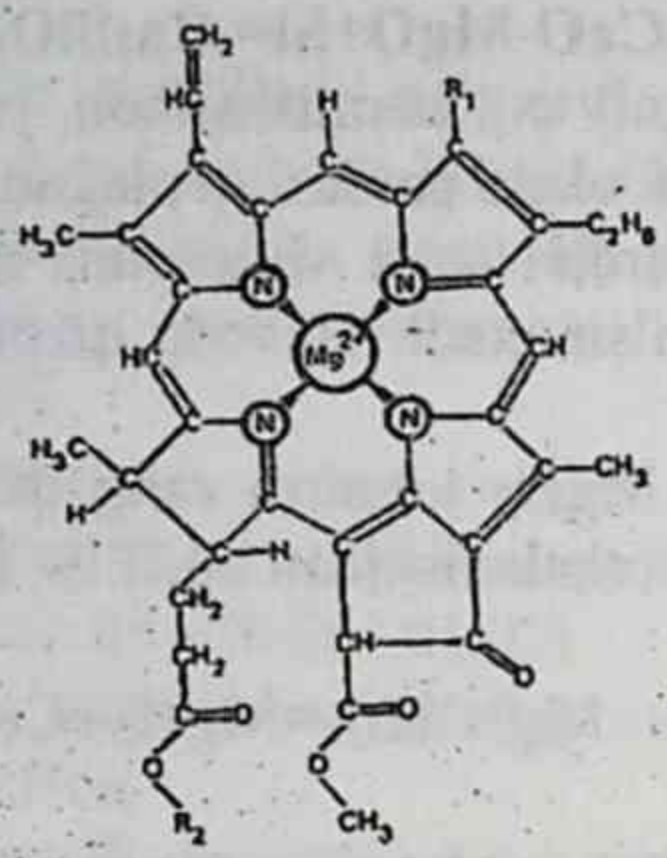
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dengiz suvidan olinadi. Uni asosida magnezial sement tayyorlanadi.

Magniy sulfat-$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ gepta gidrat, taxir tuz deyiladi.

Magniy karbid MgC_2 asetilenidlar jumlasiga kiradi.

Magniyning suvda yomon eriydigan tuzlari qatoriga $Mg_3(PO_4)_2$, $MgCO_3$, MgF_2 kiritish mumkin.

Magniyning kompleks birikmalari o'simliklar va hayvonlar hayotida muhim o'rin tutadi. Magniy o'simliklarda yashil rang beruvchi xlorofilldagi asosiy kompleks hosil qiluvchi ion hisoblanadi (18.15-rasm). Bu kompleksda Mg^{2+} markaziy ion uning koordinatsion soni 4 ga teng. Ligand sifatida turli guruhlar bilan bog'langan pirrol halqalari turadi. 2-guruhdagi barcha kationlar ichida Mg^{2+} ionida azot atomi tutgan birikmalar bilan koordinatsion bog' hosil qilishga moyilligi kuchli bo'lsa, bu guruhning qolgan elementlarida bo'lsa, kislorod bilan koordinatsiyalanishga moyillik yuqoridir.



18.15-rasm. Magniyning kompleks birikmasi xlorofillning tuzilishi. R_1-gidrofil radikal; R_2-gidrofob radikal.

$CaCO_3$, gips - **$CaSO_4 \cdot 2H_2O$**, fosforitlar - **$Ca_3(PO_4)_2$** ma'lum. Kalsiy ftoridlar va apatitlar holida ham keng tarqalgan. Kalsiy gidrokarbonat **$Ca(HCO_3)_2$**, magniy gidrokarbonat **$Mg(HCO_3)_2$** va kamroq **$Fe(HCO_3)_2$** tabiiy suv tarkibida uchraydi.

Kalsiy guruhchasi. Bu guruhchaga kalsiy, stronsiy, bariy va radiyni kiritish mumkin. Yer po'stlog'ida kalsiy miqdori 3 %. Tabiatda ohaktosh, marmar muvaqqat qattiqlikni hosil qiladi.

Yer qobig'ida kalsiyning oltita, stronsiyning to'rtta va bariyning yettita turg'un izotopi bor. Eng ko'p tarqalgan izotoplarga: $_{20}{}^{40}Ca$ (96,97%), $_{38}{}^{88}Sr$ (82,56%) va $_{56}{}^{138}Ba$ (71,66%).

Ishqoriy-yer metallarining galogenidlari, nitratlari va boshqa tuzlari deyarli gidrolizlanmaydi.

Bariy tabiatda og'ir shpat **$BaSO_4$** holida, viterit holida **$BaCO_3$** uchraydi.

Stronsiyning muhim minerallari stronsianit **$SrCO_3$** va selestin **$SrSO_4$** hisoblanadi.

Galogenidlar ammiak ta'sirida ammiakatlar hosil qiladi. Ammiakatlarda ishqoriy-yer metallarining k.s. 8 ga teng. **$[Ca(NH_3)_8]Cl_2$**; **$[Sr(NH_3)_8]Cl_2$** va **$[Ba(NH_3)_8]Cl_2$**. Ammiakatlarning barqarorligi kalsiydan bariyga qarab zaiflashadi.

Ca-Sr-Ba qatorida metallarning suv bilan ta'siridagi faolligi ortib boradi.

Olinishi. Kalsiy, stronsiy va bariy asosan suyuqlanmalar elektrolizi orqali olinadi. Bu metallar erkin holda aluminotermiya usulida ham elektr pechlarda vakuumda olinishi mumkin:

$$3MeO+2Al=Al_2O_3+3Me$$

Metallarning faolligi yuqori. Shuning uchun bu metallar ishqoriy metallarga o'xshash saqlanadi.

Xossalari. Erkin holda kalsiy, stronsiy, bariy oq kumushsimon metallardir. Havoda ularning sirti tezda oksid parda bilan qoplanadi. Kalsiy anchagina qattiq. Stronsiy va bariy qattiqligi qo'rg'oshinga o'xshab ketadi.

Metallarning faolligi **Ca-Sr –Ba-Ra** qatorida ortib boradi.

Kalsiy va uning analoglari peroksidlar (MeO_2) va superoksidlar (MeO_4) hosil qiladi.

Kalsiy. Havoda kalsiy sirti oksid parda bilan qoplanadi. Bunda uning oksidi hosil bo'ladi:

$$2Ca+O_2=2CaO$$

CaO oq qattiq modda suvda kam eriydi. Sanoatda ohaktoshni parchalab olinadi:

$$CaCO_3=CaO+CO_2$$

Kalsiy oksidi kuydirilgan ohak yoki so'ndirilmagan ohak nomi bilan ma'lum. Kalsiy oksidi suv bilan ta'sirlashib so'ndirilgan ohakni hosil qiladi.

$$CaO+H_2O=Ca(OH)_2$$

Qizdirilganda kalsiy oksidi ta'sirida kalsiy karbidi hosil bo'ladi:

$$CaO+3C=CaC_2+CO$$

Kalsiy karbidi gidrolizlanganda asetilen ajralib chiqadi:

$$CaC_2+2H_2O=Ca(OH)_2+C_2H_2$$

Bu reksiyadan texnikada asetilen olish uchun ishlatiladi.

Vodorod atmosferasida qizdirilsa kalsiy gidridini hosil qiladi:

$$Ca+H_2=CaH_2$$

Kalsiy gidridi oson gidrolizga uchraydi hamda kalsiy gidroksidi va vodorod hosil qiladi:

$$CaH_2+2H_2O=Ca(OH)_2+2H_2$$

Kalsiy kislotalar va suv bilan shiddatli ta'sirlashadi va bu jarayonlarda vodorod ajraladi:

$$Ca+2HCl=CaCl_2+H_2$$

$$Ca+2H_2O=Ca(OH)_2+H_2$$

Kalsiy gidroksidi kuchli asos. Bir litr suvda 1,56 g kalsiy gidroksidi eriydi. Bu asosning to'yingan eritmasi ohakli suv deyiladi va qurulishda ishlatiladi. Agar ohakli suvdan karbonat angidrid CO_2 o'tkazilsa oq cho'kma hosil bo'ladi:

$$Ca(OH)_2+CO_2=CaCO_3\downarrow+H_2O$$

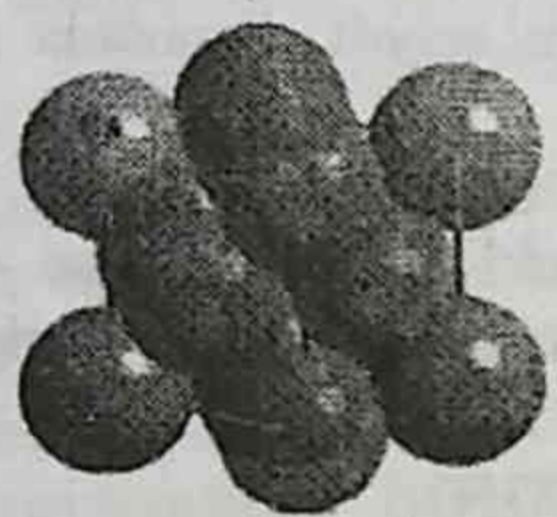
Agar CO_2 o'tkazish davom ettirilsa, cho'kma erib, kalsiy gidokarbonat hosil bo'ladi:

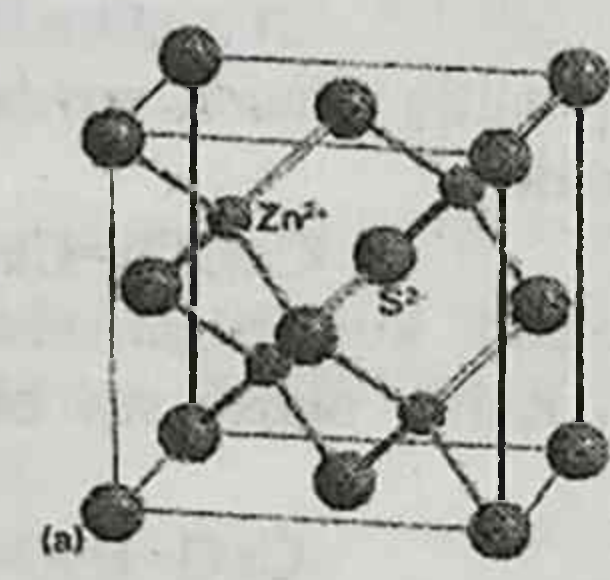
$$CaCO_3\downarrow+CO_2+H_2O=Ca(HCO_3)_2$$

Kalsiy silikat va kalsiy aluminatlar asosida sement hosil bo'lib, bulardan portlandsement quyidagi tarkibga ega: **Ca** 58-66%; **SiO_2** 18-26%; **SO_3** 0,5-2,5 %; **MgO** 1-5%, **Fe_2O_3** 2-5%, Na va **K** 2% gacha.

Kalsiyning eng muhim tuzlari qatoriga kalsiy karbonat **$CaCO_3$** kiradi. Kalsiyning sulfidlari, fosfatlari yomon eriydi.

2 guruh elementlarini gidridlari. BeH_2 va MgH_2 formulaga ega. Elementlarning galidlari MeX_2 umumiy formulaga ega, X=F, Cl, Br, I. Agar kationlar katta bo'lsa (18.16-rasm) fluorit strukturasi (koordinatsiya 8,4), magniy ftoridi bo'lsa, rutil strukturasini takrorlaydi.





18.16-rasm. Kalsiy ftoridning strukturasi (shunga o'xshash tuzilishga SrF_2, $BaCl_2$ va $SrCl_2$ ega).

18.17-rasm. Pux sulfidi strukturasi (aldama rux).

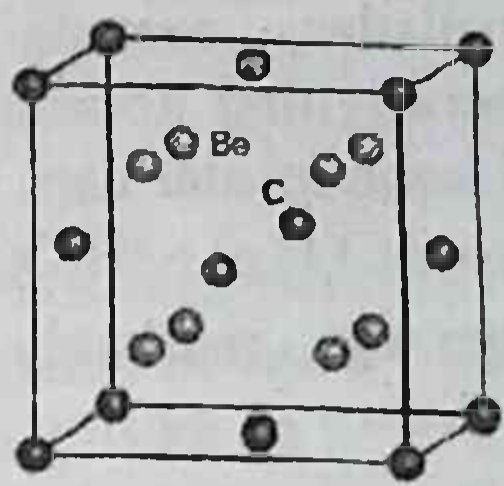
Ishqoriy yer metallarining sulfidlari turli-tuman rangga ega. Tuzilishi bo'yicha ular osh tuzi kristallarini takrorlaydi. Faqat berilliy sulfidi strukturasini eslatadi. Bu kub kristall panjara. Faqat berilliy sulfidi sfalerit strukturasini eslatadi. (18.17-rasm). Bu kristall panjara, panjara tugunlarida anionlar va bo'shliqlarda kationlar turadi (koordinatsiya 4,4).

Karbidlar[44]. Berilliy karbidi Be_2C formulaga ega, uning stukturasi antifluorit (18.18-rasm), u Be^{2+} va C^{4-} ionlaridan tashkil topgan. Me_2C_2 karbidi asetilenidlarga tegishli. Bunday karbidlar gidrolizida asetilen hosil bo'ladi.

Nitridlar. Ishqoriy-yer metallari Mg dan Ra gacha nitridlar(Me_2N_3) hosil qiladi. Ularning gidrolizida ammiak hosil bo'ladi.

---

[44] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 315.



18.18-rasm. Be_2C- berilliy karbidining strukturasi.

Peroksidlar va oksidlarning kompleksi. Magniy, kalsiy, stronsiy va bariy uchun peroksidlar hosil bo'lishi tabiiy. Ular har xil usullarda olinadi. Metallar va kislorod yuqori bosimda olinadi. Peroksidlarning parchalanishidan oksidlar va kislorod hosil bo'ladi.

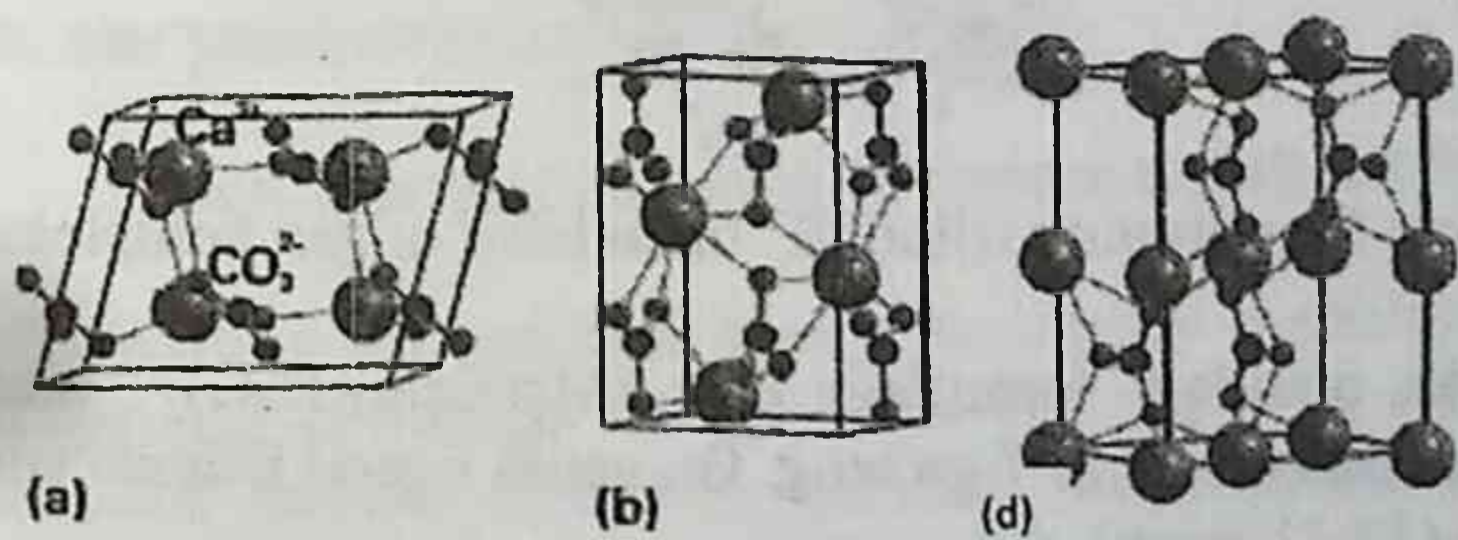
$$2MeO_2 = 2MeO + O_2$$

Bu elementlar kompleks oksidlar perovskitlarga $SrTiO_3$ va shpinellarga o'tadi ($MgAl_2O_4$ o'xshash). Magniy ionining radiusi 0,072 nm ega bo'lib, koordinatsion son 6 ga teng bo'ladi. Bariy ioni uchun ion radiusi 0,142 nm yetib, koordinatsion soni 8 gacha boradi.

$BaTiO_3$, $SrAl_2O_4$ perovskitlari o'ta o'tkazivchanlikka ega. Shuningdek quyidagi birikmalar ham ma'lum $YBa_2Cu_3O_7$ va $Bi_2Sr_3Cu_2O_8$.

Berilliy akva va gidroksokomplekslar hosil qilishga moyil: $Be(H_2O)_4^{2+}$, $[Be(H_2O)_3OH]^+$, $[Be(OH)_4]^{2-}$.

Tabiatda kalsiy karbonati stalaktitlar va stalagmitlar shakllanishida ishtirok etadi. Kalsiy karbonati uch xil kristallik shakllar hosil qiladi (18.19-rasm): argonit (a), kalsit (b) va veterit (d).



18.19-rasm. karbonat kalsiyning uch xil shakli: kalsit (a), aragonit (b) va vaterit (d).

2-guruh metallarining koordinatsion birikmalari[45]. Berilliy komplekslariga akva va gidroksokomplekslarni kiritsa bo'ladi. Berilliy

[45] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 315.

komplekslari galidlar, oksalatlar, asetatlar, alkoksi va diketon birikmalaridir. Bu holatda berilliyning koordinatsion soni 2 yoki 3 ga teng. Shuningdek poliyadroli komplekslar ham bor - [$Be_4O(O_2CCH_3)_6$]:

$$4BeCO_3(q+6CH_3COOH(s) \rightarrow 4CO_2(g)+3H_2O(s)+Be_4O(O_2CCH_3)_6(q)$$

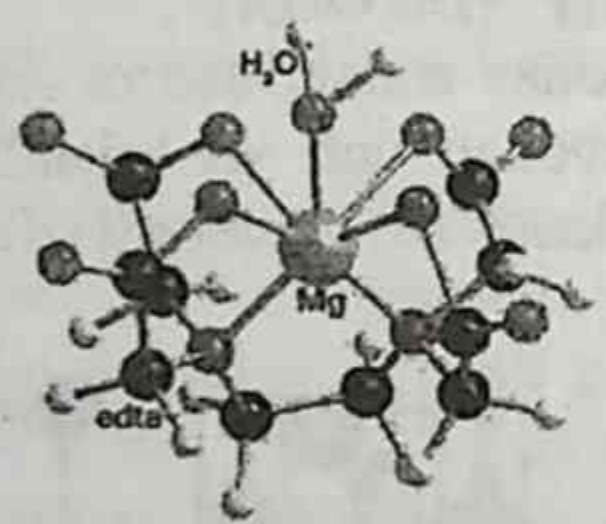
$BeCl_2$ polimer tuzilishga ega, markaziy atomning koordinatsion soni 4 ga teng (18.20-rasm).

$(BeCl_2)_n$

18.20-rasm. Berilliy xlorid komplekslarining tuzilishi.

2 guruh s-blok elementlar kraun va krapt efirlar hosil qila oladi. Ayniqsa, bu holatda polidentant ligandlarning komplekslari alohida qiziqish uyg'otadi. Polidentant ligandlardan etilendiamin tetrasirka kislotasini natriyli tuzi bilan xelat kompleks hosil qilish qobiliyati quyidagi ionlar qatorida xelat komplekslar hosil bo'lish barqarorligi ortib boradi:

$$Ca^{2+} \rangle Mg^{2+} \rangle Sr^{2+} \rangle Ba^{2+}$$



18.21-rasm. Magniyning trilon"B" bilan hosil qilgan kompleksi.

Kompleks quyidagi formulaga ega: $[Mg(Edta)(H_2O)]^{2-}$ markaziy atomning koordinatsion soni 7 ga teng. Bu yerda ligand sifatida suv ham ishtirok etgan (18.21-rasm).

II guruh s-elementlarining tibbiyotdagi ahamiyati. Organizmda magniy ioni yetishmasa yurak- qon tomirlar faoliyati buzilib, kasallikka chalinish ehtimolligi ortadi. Tarkibida magniy tutgan ko'pdan-ko'p moddalar tibbiyotda dori sifatida ishlatiladi. Magniy sulfati (**$MgSO_4 \cdot 7H_2O$**) tinchlantiruvchi va og'riq qoldiruvchi hamda surgi

sifatida buyuriladi. Magniy oksidi (**MgO**) va magniy karbonati (**$MgCO_3$**) meda-ichak kasalliklarida dori sifatida qo'llaniladi.

Magniy ayniqsa o'simliklar hayotida muhim rol o'ynaydi. Magniy o'simliklardagi yashil modda xlorofill tarkibiga kiradi. Xlorofill yordamida o'simliklarda fotosintez jarayoni ro'y beradi.

Kalsiyning tirik organizm uchun o'rni beqiyos. Odam organizmida 1,4 % gacha kalsiy bo'ladi. (70 kg ga 1400 g.). Organizmdagi kalsiyning 99% suyak to'qimalarida joylashgan. Suyuakda kalsiy asosan **$Ca_3(PO_4)_2$** va **$CaCO_3$** holatida bo'ladi. Odam organizmini kalsiyga bo'lgan ehtiyoji kuniga 1 g ni tashkil etadi.

Kalsiy to'qima membranalari va mushaklarning normal ishlashi uchun zarur, u qonning ivishiga ta'sir etadi.

Qondagi kalsiy miqdorini gormonlar tartibga solib turadi.

Tarkibida kalsiy bo'lgan ko'p dori moddalari bor. Kalsiy xlorid (**$CaCl_2 \cdot 6H_2O$**) allergik, raxit, shamollash va teri kasalliklarida buyuriladi. Bundan tashqari, kalsiy glukonat, kalsiy laktat, kalsiy glitserofosfat va boshqalar tibbiyotda dori modda sifatida keng qo'llanilmoqda.

Bariy sulfati **$BaSO_4$** rentgen kontrast modda sifatida ishlatiladi.

MgO va **$(MgOH)_2CO_3$** oshqozonning kislotaligi ortib ketganida ichish uchun buyuriladi.

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – achchiq tuz yoki inglizlar tuzi nomi bilan mashhur. Bu modda tinchlantiruvchi, qaqshashga qarshi, spazmolotik ta'sirga ega bo'lib, surgi sifatida ham tavsiya etiladi.

Kalsiy va stronsiyning xossalari juda yaqinligi tufayli suyak to'qimalaridagi almashinish reaksiyalarida kalsiy o'rniga stronsiy qoladi. Bu borada ayniqsa stronsiyning radioaktiv izotoplari juda xavfli bo'lib, ular yadro reaksiyalarida hosil bo'ladi.

18.6. Suvning qattiqligi va uni yo'qotish usullari

Tabiatdagi suv tarkibida kalsiy va magniy tuzlarining mavjudligi suvni qattiqligini yuzaga keltiradi. Suvning qattiqligi ikkiga bo'linadi: vaqtinchalik qattiqlik va doimiy qattiqlik. Vaqtinchalik qattiqlik sababi suvda gidrokarbonatlarning borligidir. Doimiy qattiqlikka sabab kalsiy va magniy sulfatlari va xloridlarining suv tarkibida bo'lishi hisoblanadi.

Suvning qattiqligi bir litr suvdagi erigan **Ca^{2+}** va **Mg^{2+}** ionlarining mg-ekv. (milligramm ekvivalent) miqdori bilan o'lchanadi. Suvning qattiqligi quyidagicha hisoblanadi:

$$[Qattiqlik] = \frac{m(Ca^{2+})}{20,04 \cdot V} + \frac{m(Mg^{2+})}{12,16 \cdot V}$$

$m(Ca^{2+})$ – kalsiy ionlarining massasi, mg; **$m(Mg^{2+})$** – magniy ionlarining massasi; V– suvning etitmadagi hajmi.

Agar suvning qattiqligi 4 - 7 mg•ekv/l bo'lsa, yumshoq suv deyiladi. Bunday suv iste'mol qilish uchun yaroqlidir. Agar qattiqlik 7 - 14 mg•ekv/l orasida bo'lsa, bunday suv ichish uchun ham texnologik jarayon uchun ham yaroqsiz bo'ladi.

Suvning vaqtinchalik qattiqligi qaynatish orqali yo'qotiladi. Bu jarayonda gidrokarbonatlar erimaydigan karbonatlarga o'tib cho'kmaga tushadi:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 = Mg(OH)_2\downarrow + 2CO_2\uparrow$$

Qattiqlik kimyoviy ishlov berish orqali ham yo'qotiladi. Buning uchun qattiq suvga so'ndirilgan ohak yoki soda qo'shiladi. Ohak asosan suvning vaqtinchalik qattiqligini yo'qotadi:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2\downarrow + 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Agar doimiy qattiqlikka ega bo'lgan suvga soda qo'shilsa, quyidagi reksiya sodir bo'ladi:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 = MgCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlarini yo'qotish uchun bura, potash va natriy fosfati ham ishlatiladi.

Hozirgi paytda suvni qattiqligini yo'qotish uchun tabiiy va sun'iy ionitlar keng qo'llanilmoqda. Ionitlar alumosilikatlar toifasiga kirib, quyidagi formulaga ega $Na_2[Al_2Si_2O_8] \cdot nH_2O$. Alumosilikatlar tarkibidagi Na^+ ionlari Ca^{2+} yoki Mg^{2+} ionlariga almashadi.

$$Na_2R + Ca(HCO_3)_2 = CaR + 2NaHCO_3$$

$$Na_2R + CaSO_4 = CaR + Na_2SO_4$$

Suvni yumshatish uchun yuqori molekular ionitlar ham ishlatilib, ular ion almashinuvchi smolalar deyiladi. Bunday ionitlar tarkibida – **SO_3H, $-SO_3Na$, -COOH, -OH, -COONa** guruhlari bo'lib ular o'z tarkibidagi kationlarni almashtiradi. Anionitlar tarkibida harakatchan asos guruhlar bo'lib, ular anionlarni almashtiradi. Bu ionitlarda faol guruhlar **$-NH_2$; $-N(CH_3)_2$, $-NH_3Cl$** hisoblanadi. Shunday ionitlardan suvni o'tkazib juda toza suv, hatto distillangan suv olish mumkin. Ionitlarni qo'llash kam xarj, arzon va samarali usul hisoblanadi.

18-bobga tegishli savol va masalalar

1. Vodorodni elektroliz usulida olish uchun quyidagi elektrolit eritmalarining qaysi birlaridan foydalanish mumkin?

H_2SO_4, K_2SO_4, KCl, $CuSO_4$, NaOH. Javobingizni asoslang.

2. 500 m^3 (n.sh.) vodorod olish uchun necha kg CaH_2 yoki rux va sulfat kislota kerak bo'ladi? (J: 470 kg CaH_2, 1960 kg Zn, 2190 kg H_2SO_4).

3. 150 g H_2O_2 eritmasiga marganes (IV) oksid qo'shilganda 10^{-3} m^3 (n.sh.) kislorod ajralib chiqqan. Berilgan eritmaning protsent konsentratsiyasini hisoblang. (J: 2,02%).

4. Quyidagi reaksiya tenglamalarini tenglashtiring:

a) $AgNO_3 + KOH + H_2O_2 \rightarrow Ag + KNO_3 + O_2 + H_2O$

b) $H_2O_2 + J_2 \rightarrow HJO_3 + H_2O$

d) $H_2O_2 + KMnO_4 \rightarrow MnO_2 + KOH + O_2 + H_2O$

e) $PbO_2 + H_2O_2 \rightarrow Pb(OH)_2 + O_2$

f) $KClO_3 + H_2O_2 \rightarrow KCl + O_2 + H_2O$

g) $H_2S + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O$.

5. Quyidagi reaksiya tenglamalarini tugallang, tenglashtiring hamda vodorod peroksidning oksidlovchimi yoki qaytaruvchi ekanligini ko'rsating.

a) $PbS + H_2O_2 \rightarrow$

b) $HClO + H_2O_2 \rightarrow HCl +$

d) $KJ + H_2O_2 \rightarrow$

e) $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

f) $Fe(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow$

g) $KJ + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

h) $H_2O_2 + Hg(NO_3)_2 + NaOH \rightarrow Hg$

i) $FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

j) $K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow O_2 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2Cr_2O_7$

6. Quyidagi reaksiyalarni tenglashtiring:

a) $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + ...$

b) $K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow O_2 + Cr_2(SO_4)_3 + ...$

d) $Bi_2O_5 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow O_2 + Bi_2(SO_4)_3 + H_2O$

e) $Zn + KOH + H_2O \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] + ...$

f) $KNO_2 + H_2O_2 \rightarrow KNO_3 + H_2O$

g) $Al + H_2SO_4 \rightarrow$

7. Vodorod peroksidning parchalanish reaksiyasi tenglamasini yozing. Yarim reaksiyalar usulida tenglashtiring. Bu reaksiyani

tezlashtiruvchi katalizatorlarni ko'rsating. Vodorod peroksidning dissotsialanish tenglamasini tuzing. Uning struktura formulasini yozing.

8. Vodorod peroksidning chinligini tekshirish uchun unga suyultirilgan sulfat kislota, efir va kaliy dixromat qo'shib chayqatiladi. Bunda efir qavati ko'k rangga bo'yaladi. Reaksiya tenglamasini yozing. Efir qavatidagi ko'k rangli modda struktura formulasini yozing. Bu birikmada xromning oksidlanish darajasini aniqlang. Efirning rolini ko'rsating.

9. Kislotali muhitda vodorod peroksidning KJ va $KMnO_4$ bilan reaksiyalarini yarim reaksiya usulida tenglashtiring. Oksidlovchi va qaytaruvchilarni ko'rsating.

10. 100 ml 0,1 M $FeSO_4$ eritmasini oksidlash uchun kislotali muhitda 0,1 M H_2O_2 eritmasidan qancha hajm sarflanadi?

11. Quyidagi reaksiyalarda peroksidlarning oksidlovchi va qaytaruvchi ekanligini ko'rsating. Reaksiya tenglamalarini tugallab, yarim reaksiya usulida tenglashtiring.

$CrCl_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + ...$;

$H_3AsO_3 + H_2O_2 \rightarrow H_3AsO_4 + ...$;

$H_2O_2 + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag + ...$

14. Vodorod peroksid oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida qanday xossalarni namoyon qila oladi? Vodorod peroksidning KJ va Ag_2O bilan reaksiya tenglamalarini yozib, yarim reaksiya usulida tenglashtiring.

15. Ion tenglamalari berilgan quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining elektron va molekular tenglamalarini yozing:

$H_2O_2 + MnO_4^- + H^+ \rightarrow O_2 + Mn^{2+} + H_2O$

$2J^- + H_2O_2 \rightarrow J_2 + 2OH^-$

Har bir reaksiyada oksidlovchi va qaytaruvchi ionlarni ko'rsating.

14. Quyidagi jarayonlarni amalga oshirishga yordam beradigan reaksiyalarning tenglamalarini yozing.

$NaCl \rightarrow Na \rightarrow NaOH \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow NaCl$.

15. 19,6 g ishqoriy metall suv bilan reaksiyaga kirishganda 4,48 l gaz (n.sh.) ajralib chiqqan. Reaksiya uchun qanday metall olingan? (J:kaliy).

16. 117 kg osh tuzidan Solvey usulida (ammiak usuli) qancha soda olish mumkin? (J: 106 kg).

17. 15,3 g bariy oksidning suvdagi eritmasini neytrallash uchun qancha hajm uglerod (IV) oksid (n.sh.) kerak bo'ladi va qancha tuz hosil bo'ladi? (J: 2,24 l CO_2, 19,7 g $BaCO_3$).

19-bob. 3-5-GURUH ELEMENTLARI VA ULARNING XOSSALARI

Davriy jadvaldagi 3-guruhda skandiy, ittiriy va ulardan keyin bu guruhda lantan va aktiniy keladi. Bu elementlar tashqi qavatida 2 tadan elektronga ega. Tashqaridan ikkincha qavatda bo'lsa 9 tadan elektron bor.

Jadvalda lantandan ($_{57}^{140}La$) keyin yana 14 ta element kelib, ularning tartib nomeri 58-71 orasidagi qiymatga ega. Bu elementlarning ko'p xossalari lantanga o'xshash, shuning uchun ham ular latanoidlar yoki siyrak -yer elementlari ham deyiladi.

Lantandan keyingi element aktiniy hisoblanib (Ac_{89}^{227}), unga ham xossalari o'xshash bo'lgan 14 ta elementlar bor. Bu elementlarning tartib nomeri 90-103 orasida bo'lib, ular aktinoidlar deb ataladi. Bu guruh elementlarining eng asosiy kattaliklari 19.1-jadvalda keltirilgan.

3-guruh elementlarining eng asosiy kattaliklari

19.1- jadval

Asosiy kattaliklar	Skandiy	Ittiriy	Lantan	Aktiniy
Atom massa	44,956	88,905	138,91	227
Elektron formulasi	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$6d^17s^2$
Atom radusi,nm	0,164	0,181	0,187	0,203
Ion radiusi,nm(E^{3+})	0,083	0,097	0,104	0,111
Suyuql. harorati,°C	1539	1525	920	1040
Zichligi,g/sm^3	3,0	4,47	6,16	10,1
Ionlanish energiyasi $M \rightarrow Me^+$	6,56	6,21	5,57	5,10
Yer po'stlog'ida tarqalishi, %	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-10}$

Skandiy va uning analoglari aktivligi jihatidan ishqoriy va ishqoriy-yer metallaridan zaifroq xolos. Skandiydan aktiniyga borgan sari elementlarning faolligi ortib boradi. Bu metallar aktivlik qatorida vodoroddan ancha oldinda turadi. Skandiy passiv holatda bo'lgani uchun suv bilan ta'sirlshmaydi. Ammo lantan odatdagi sharoitdayoq suv bilan ta'sirlashadi:

$$2La+6H_2O=2La(OH)_3+3H_2$$

Metallar suyult. HNO_3 bilan faol metallarga o'xshash ta'sir etib, anionni NH_4NO_3 gacha qaytaradi.

Me_2O_3 – qiyin suyuqlanuvchan oq rangli moddalar. Ularning asoslik xossalari Sc dan Ac ga qarab ortib boradi. $Me(OH)_3$ larning asoslik xossalari ham $Ac(OH)_3$ da eng kuchlidir. $Sc(OH)_3$ da amfoterlik xossa kuzatilsa, $La(OH)_3$ ancha kuchli asos.

$ScCl_3$ - YCl_3 - $LaCl_3$ - $AcCl_3$ qatorida asoslik xossalar ortib boradi.

Odatdagi holatda bu metallar suyuqlanmalar elektrolizi yoki metallar bilan qaytarish reaksiyasi orqali olinadi.

19.1. Skandiy birikmalari

Tabiatda uchrashi. Bu elementlar tarqoq holda uchraydi. Ularning o'ziga xos minerallari yo'q. Bu elementlar tabiatda qalay, toriy, gafniy, uran, sirkoniy va lantanoidlar bilan birga uchraydi.

Skandiyni o'zi bo'lsa $Sc_2Si_2O_7$ tortveytit, $ScPO_4 \cdot 2H_2O$ steretit holatida uchraydi.

Fizik xossalari. Skandiy oqish kulrang metall. Bu guruhda skandiy eng yuqori suyuqlanish haroratiga ega. Juda mo'rt metall. Suyuqlanish harorati 1539°C.

Kimyoviy xossalari. Skandiy ko'p metallmaslar bilan ta'sirlashadi. Suyultirilgan xlorid, sulfat va nitrat kislotada yaxshi eriydi. Uning oksidi Sc_2O_3 formulaga ega. Gidroksidi bo'lsa $Sc(OH)_3$ tarkibli.

Skandiy oksidi va gidroksidi amfoter xossaga ega:

$$Sc_2O_3+2NaOH=2NaScO_2+H_2O$$

$NaScO_2$ natriy metaskandatlar hosil bo'ladi.

ScF_3 kompleks anion hosil qilish qobiliyatiga ega bo'lib, bunday komplekslar ftorskandatlar deyiladi:

$$ScF_3+3NaF=Na_3[ScF_6]$$

Eritmada juda oson gidrolizga uchraydigan akva – ion hosil bo'lishi ma'lum: $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$.

Skandiy gidridi ScH_2 formulaga ega bo'lib, qora kukun, metallsimon tarkibli gidrid. ScF_3 suvda erimaydi. Skandiyning xlorodlari, bromidlari bo'lsa suvda yaxshi eriydi. Suvdagi eritmalardan kristallogidratlar holida ajraladi $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$.

Skandiy oson qo'sh tuzlar hosil qiladi, masalan, $Sc_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$.

Xossalari jihatidan skandiy s elementlarga o'xshab ketadi, d- va s-elementlar orasidagi holatni egallaydi.

Ishlatilishi. Skandiy metallarni sifatini yaxshilash uchun ishlatilib, yadro texnikasida neytronlar harakatini sekinlashtiruvchi modda sifatida qo'llaniladi.

Skandiy guruhi elementlarining amaliy ahamiyati hali batafsil o'rganilmagan.

19.2. Lantanoidlar va aktinoidlar

Latanoidlar oilasiga 14 ta f element kirib, ular lantandan keyin keladigan elementlardir. Bu elementlar yadro zaryadining ortishi bilan oxirgi elektron tashqaridan uchinchi qavatning f-pog'onachasiga joylashadi, tashqi va tashqaridan ikkinchi qavat o'zgarishsiz qoladi. Ularning tashqi qavatida ikkitadan elektroni bor. Shuning uchun ham latanoidlar kimyoviy xossalari jihatidan bir-biriga o'xshash xossalarga ega.

Lantanoidlarning xossalari **La** va **Y** ga o'xshab ketadi. Ularning oksidlanish darajasi +3. **La, Gd** va **Lu** o'zgaruvchan valentlikka ega. **Ce** bo'lsa uch va to'rt valentlikni namoyon etadi. Ba'zi lantanoidlar ikki valentlikli holatga ham ega.

Lantanoidlarda yadro zaryadi ortgani bilan **Ce** dan **Lu** ga qarab ion radiusi kamayib (lantanoidlar siqilishi) borishi kuzatiladi.

Fizik xossalari. Ular odatdagi sharoitda oq kumush rang metallardir.

Kimyoviy xossalari. Faolligi jihatidan lantanoidlar ishqoriy- yer metallariga yaqin turadi. Ular kislotalarda eriydi. Suv bilan ta'sirlashadi. Odatdagi sharoitda oson oksidlar hosil qiladi.

Ular yuqori haroratda galogenlar bilan ta'sirlashadi. Lantanoidlarning oksidlari, ftoridlari, sulfidlari suvda qiyin eriydigan va suyuqlanadigan birikmalardir.

Bu metallar xossalari bir-biriga juda yaqin bo'lgani uchun ularni toza holda ajratib olish ancha mushkul.

Ishlatilishi. Bu metallar rangli metallar olishda, elektron asboblar yaratishda, po'lat ishlab chiqarish va akkumulatorlar tayyorlashda qo'llanilishi ma'lum. Aluminiy va magniyga lantanoidlar qo'shilishi ularni yuqori haroratda chidamli bo'lishiga olib keladi.

Aktinoidlar. Bu elementlar aktiniydan keyin keladigan o'n to'rtta f elementlardir. Bu elementlarda ham tashqaridan uchunchi elektron qobig'ini elektronlarga to'lishi kuzatiladi (5f). Bu elementlar kimyoviy xossalardagi o'xshashlik ularning tashqi qavatidagi elektron tuzilish bir

xilligidan kelib chiqadi. Aktinoidlar lantanoidlardan oksidlanish darajasi har xilligi bilan farq qiladi.

Aktinoidlarning barchalari +3 oksidlanish darajasiga ega. Bu jihatdan ular lantanoidlarga o'xshab ketadi. **Th, Pa, U, Np** (III) holatda ancha kuchli qaytaruvchilardir. Ular eritmada oson oksidlanadi.

Aktonoidlarning (III) gidroksodlari asoslik xossaga ega, lekin suvda kam eriydi. Ular kislotalar bilan oson ta'sir etadi.

Aktinoidlar uchun (IV) birikmalar ham ko'p uchraydi. **Th, Pu, Pa, U, Np, Am** va **Cm** (Kuriy) uchun ana shunday birikmalar ko'p. Bu elementlarning oksidlari qiyin suyuqlanuvchan va suvda erimaydigan moddalardir. Ular hatto kislotalar bilan ham ta'sirlashmaydi. Ishqorlarning suyuqlanmalarida ham erimaydi. $Me(OH)_4$ birikmalari kuchsiz asosli xossalarga ega. Aktinoidlar tuzlari tarkibida 4 - 12 molekula suv ushlaydi. MeF_4 suvda qiyin eriydigan qiyin suyuqlanuvchi birikmalarga kiradi. $ThCl_4$, UCl_4, $PaCl_4$, $NpCl_4$ birikmalar olingan. UBr_4 va UI_4 ham ma'lum.

Aktinoidlar ichida +5 birikmalar **Pa, Np va Pu** da uchraydi. Bu birikmalarda asoslik xossalar kuchli.

U, Np, Pu va **Am** da +6 birikmalar uchrab, bunday birikmalar xrom hosilalariga o'xshab ketadi. UO_2^{2+} uranil, NpO_2^{2+}-neptunil, PaO_2^{2+} prataktanil deyiladi. Masalan, $UO_2(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$, uranil nitrat uranning eng ko'p tarqalgan birikmasidir. Na_2UO_4 uranat va $Na_2U_2O_7$ diuranat tuzlari ma'lum. Bu tuzlardan rangli shisha olishda foydalaniladi.

+6 birikmalar uchun $UO_2(OH)_2$ ga o'xshash asos turdagi birikmalar ma'lum. Bunday birikmalar kislotalar bilan ta'sirlashadi. Masalan, UO_2Cl_2- uranil xlorid.

U – Np – Pu - Am qatorida +6 birikmalarning barqarorligi kamayadi. Uranning barqaror oksidi UO_3 olingan. UF_6 dan UCl_6 barqaror hisoblanadi.

Np, Pu va **Am** da oksidlanish darajasi +7 birikmalari ham uchraydi. Me_3NpO_5 va Me_3PuO_5 birikmalari ma'lum bo'lib, $NpO_2(OH)_3$ – qora qo'ng'ir gidroksid olingan.

19.3. 4-guruh elementlari

Bu guruh elementlariga **Ti, Zr, Hf** va **Rf** (Rezerfordiy) kiradi. Titan guruhi elementlarining tashqi qavatida 2 tadan elektron bor. Tashqaridan ikkinchi qavatda bo'lsa yana ikkitadan elektronlar bor(d^2).

Titan, **Zr**, **Hf** qiyin suyuqlanuvchan metallar. Bu guruh metallarining eng asosiy kattaliklari 19.2-jadvalda keltirilgan.

Bu metallar korroziyaga chidamli. Metallar ustuni **MeO_2** tarkibli oksid pardasi qoplagan. Bu metallar kons. **HNO_3** da passivlashadi. Sulfatlar, xloridlar, dengiz suvi ta'siriga chidamli. Qizdirilganda xlorid kislotada eriydi. Bunda titanning akva komplekslari hosil bo'ladi:

$$2Ti+6HCl+12H_2O= 2[Ti(H_2O)_6]Cl_3+3H_2$$

Ti, **Zr** va **Gf** ning gidridlari kulrang yoki qora rangli metallga o'xshaydigan kukunlardir. Shu metallarning gidridlaridan kukun holatdagi metallar olinadi.

Titan guruhi elementlarining eng asosiy kattaliklari

19.2-jadval

Asosiy kattaliklar	Titan	Irkoniy	Gafniy	Rezerfordiy*
Atom massa	47,88	91,224	178,49	[261]
Elektron formulasi	$3d^24s^2$	$4d_25s^2$	$5d^26s^2$	$6d^27s^2$
Suyuql. harorati,°C	1668	1855	2220	2100
Zichligi,g/sm^3	4,50	6,45	13,1	18
Yer po'stlog'ida tarqalishi,%	$6\cdot10^{-1}$	$2\cdot10^{-2}$	$3,2\cdot10^{-4}$	-

*taxminiy ma'lumotlar

TiO_2 kovalent birikma, lekin **Ti_6O** va **Ti_3O**– metallik birikma hisoblanadi.

Bu guruh metallarining karbidlari va nitridlari juda yuqori haroratda (3000-4000°C) suyuqlanadigan birikmalarga kiradi. Karbidlar, nitridlar, silitsidlar o'zgaruvchan tarkibga ega.

Tabiatda uchrashi. Yer sharida titan ancha keng tarqalgan. Uning tabiiy minerallariga **TiO_2**- rutil, **$CaTiO_3$**- perovskit, **$FeTiO_3$**- ilminit kabilar kiradi. Gafniy sirkoniy birikmalari bilan birgalikda uchraydi. Sirkoniyning tabiiy birikmalaridan **$ZrSO_4$** - sirkon, **ZrO_2** - beddeleit hisoblanadi.

Olinishi. Bu metallarning olinishi asosan faol metallar bilan qaytarishga asoslangan:

$$TiCl_4+2Mg=2MgCl_2+Ti$$

$$K_2[ZrF_6]+4Na=4NaF+2KF+Zr$$

Juda toza metallar iodidlarni parchalash orqali olinishi mumkin:

$$TiI_4=Ti+2I_2$$

Ishlatilishi. Titan metallurgiyada qotishmalar holida keng qo'llaniladi. Ferrotitan va ferrosirkoniy tarkibida (50% gacha titan yoki sirkoniy) bo'ladi. Titan issiqqa chidamliligi, korroziyaga bardoshligi tufayli juda kerakli metall hisoblanadi. U kemalar, uchoqlar va yer osti konstruksiyalari tayyorlashda qo'llaniladi. Sirkoniy atom texnikasida ishlatiladi.

Titanning birikmalari. Titan (IV) birikmalari keng tarqalgan. $TiCi_4$, TiO_2, TiS_2, $Ti(SO_4)_2$ birikmalari ma'lum. TiO_2 oq rangli 1870°C da suyuqlanadigan kukun modda. Bu oksid juda inert. Suvda, kislotalarda, ishqorlarda erimaydi. $TiCl_4$ qattiq holda molekular kristall panjara hosil qiladi.

Titanning galogenli birikmalari uning oksididan olinadi. Oksidga, uglerod va xlor ta'sir ettiriladi:

$$TiO_2+2C+2Cl_2=TiCl_4+2CO$$

Titan gidroksidlari o'zgaruvchan tarkibli va $TiO_2{*}nH_2O$ formulaga mos keladi. Uning gidroksidi kislotalar ta'siridan oksoxloridlar va oksosulfatlar hosil qiladi:

$$Ti(OH)_4+2HCl=TiOCl_2+3H_2O$$

TiO_2 plavik kislotasida oson eriydi va anion komplekslar hosil qiladi:

$$TiO_2+6HF=H_2[TiF_6]+2H_2O$$

Titanning (IV) birikmalari qatoriga K_2TiO_3, K_4TiO_4 kabi tuzlarni ham kiritsa bo'ladi.

Ti (IV) valentli birikmalarini yuqori haroratda (650 °C) qaytarishda Ti (III) birikmalariga aylanadi.

$$2TiCl_4+H_2 = 2TiCl_3+2HCl$$

TiO_2 yana ham yuqori haroratda (1200°C) qaytariladi:

$$2TiO_2+H_2 = Ti_2O_3+H_2O$$

Ti_2O_3 siyoh rangli birikma; $TiCl_3$ ham shunday rangga ega. Eritmada $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ akva ion mavjud. Ti_2O_3 suvda va ishqorlarda erimaydi. Ti^{3+} birikmalari analitik kimyoda keng ishlatiladi.

19.4. 5-guruh elementlari

5-guruh elementlariga vannadiy, niobiy va tantal kirib, ularning ichida **Va** va **Nb** da tashqi qavatda ikkitadan elektronlar, **Nb** da bo'lsa

tashqi qavatda birgina elektroni bor. Bu guruh elementlarining eng asosiy kattaliklari 19.3-jadvalda keltirilgan.

Asosiy guruh elementlaridan farqi elementlarning atom radiusi kichikligi va elementlarning atom va ion radiusdagi o'ziga xoslik hisoblanadi. Niobiy va tantalning atom radiuslari deyarli bir xil bo'lib qolgan.

Vannadiyning oksidlanish darajasi +2,+3+4 va +5. Niobiy va tantalning birikmalarda +5 oksidlanish darajasi barqaror hisoblanadi.

Vannadiy. Vannadiy yer sharida kam tarqalgan. Polimetall rudalardan vannadiy angidrid (V_2O_5) olinadi. Toza metall V_2O_5 dan kalsiy bilan qaytarish orqali olinadi:

$$V_2O_5+5Ca=5CaO+2V$$

VCl_3 dan magniy metalli bilan qaytarish orqali ham vannadiy olinishi mumkin:

5-guruh elementlarining eng asosiy kattaliklari

19.3-jadval

Asosiy kattaliklar	Vannadiy	Niobiy	Tantal
Atom massasi	50,942	92,906	180,947
Elektron formulasi	$3d^34s^2$	$4d^45s^1$	$5d^36s^2$
Atom radusi,nm	0,134	0,145	0,146
Ion radiusi, nm (E^{5+})	0,059	0,066	0,066
Ionlanish energiyasi, $E \rightarrow E^+$,Ev	6,74	6,88	7,89
Suyuql. harorati,°C	1900	2470	3015
Zichligi,g/sm^3	5,96	8,57	16,6
Yer po'stlog'ida tarqalishi, %	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

$$2VCl_3+3Mg=2V+3MgCl_2$$

Ftorid, sulfat, nitrat kislotalarda eriydi. Suv, ishqorlar ta'siriga chidamli hisoblanadi. Po'lat tarkibiga 1-3% qo'shilganda uni pishiqligi ortib, titrashga chidamliligi ortadi. Undan avtomobillarning o'qlari tayyorlanadi.

Vannadiy dioksidi (VO_2) amfoter xossaga ega. **VO** va V_2O_3 asoslik xossalarni namoyon etsa, V_2O_5 kislotali xossasi yuqori. Vannadiy angidridi V_2O_5 zarg'aldoq-qizil rangli qattiq modda (suyuql. harorati 670°C). U ishqorlarda yaxshi eriydi va metavannadiy kislo-

tasining (HVO_3) tuzlarini yoki vanadatlarni hosil qiladi. Vannadiyni (V) ftoridi ma'lum –VF_5 (suyuql. harorati 19,5°C) quyuq suyuqlik. Bu birikma oson anion komplekslar hosil qiladi:

$$KF+VF_5=K[VF_6]$$

$VOCl_3$ suyuq modda (suyuql. harorati -77°C). Bu birikma oson gidrolizga uchraydi:

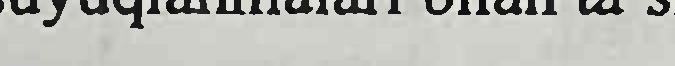
$$2VOCl_3+3H_2O=V_2O_5+6HCl$$

Ishlatilishi. V_2O_5 - sulfat kislota olishda katalizator sifatida ishlatilib, shisha olishda, fotografiya va tibbiyotda qo'llaniladi.

Niobiy va tantal. Bu elementlar xossalari vannadiyga o'xshab ketadi. Ularning zichliklari katta (8,57 va 16,6 g/sm^3) hamda bu metallar yuqori suyuqlanish haroratiga ega (2500 va 3000°C).

Bu metallar xlorid, sulfat, nitrat, perxlorat kislotalar va zar suvi ta'siriga chidamli hamda bu kislotalar bilan ta'sirlashmaydi. Ayniqsa, bu xossa tantalda yaqqol ko'rinadi. Bu metallar sirtini oksid pardasi (Ta_2O_5) qoplagan. Bu oksid pardasi ftor, vodorod ftorid va ishqorlarning suyuqlanmalaridagina erishi mumkin.

Nb_2O_5 (suyuql. harorati 1490°C) va Ta_2O_5 (1870°C) oq qattiq qiyin suyuqlanuvchan kristall moddalardir. Niobiy va tantal (Y) oksidlari kimyoviy jihatdan inert bo'lib, suv, kislotalar bilan ta'sir etmasdan faqat ishqorlar suyuqlanmalari bilan ta'sirlashadi:



$$Me_2O_5+2KOH=2KMeO_3+H_2O$$

K_2NbO_3 va K_2TaO_3 niobat va tantalat kislotaning tuzlari niobatlar va vannadatlar deyiladi.

NbF_5 (suyuql. harorati 80°C) va TaF_5 (suyuql. harorati 95 °C kristall moddalardir. Nb va Ta ftoridlarining juda ko'p anion komplekslari olingan: $K[MeF_6]$, $K_2[MeF_7]$, $K_2[MeF_6]$, $K[MeCl_6]$.

Ishlatilishi. Tantal elektronikada va mashinasozlikda keng ko'lamda ishlatiladi. Tantal tirik organizm to'qimalari bilan ta'sirlashmaganligi uchun undan jarrohlikda singan suyaklarni ulashda foydalaniladi. Bunday tantal simlar uzoq vaqt organizmga hech qanday zarar bermaydi.

Niobiy bo'lsa issiqqa chidamli qotishmalar olishda qo'llaniladi. Po'lat tarkibiga 4 % gacha niobiy qo'shilsa, undan bug' qozonlari tayyorlasa bo'ladi.

20-bob. 6-GURUH ELEMENTLARI

20.1. 6-guruh elementlarining umumiy tavsifi

Xrom, molibden va volfram 6-guruhini tashkil etadi. Bu guruh elementlarining umumiy tavsifi 20.1- jadvalda keltirilgan. Shu qator bo'ylab ionlanish energiyasi va suyuql. harorati ortib boradi. Molibden va xrom o'xshash xossalarga ega. Xrom uchun +3 va +6 oksidlanish darajasi xarakterli, chunki +2 oksidlanish darajasiga ega birikmalar beqaror. Molibden va volframda +6 oksidlanish darajasiga ega bo'lgan birikmalar ko'p uchraydi. Umuman bu guruhcha elementlari uchun 0, +1, +2, +3, +4 ,+5, +6 oksidlanish darajasiga ega birikmalari uchrashi kuzatiladi.

Oddiy moddalar holatida xrom, molibden va volfram oq kumush-rang yaltiroq metallardir. Ularning orasida volfram eng yuqori su-yuqlanish haroratiga ega. Ularning xossalariga qo'shimchalar ta'sir etadi. Texnik xrom eng qattiq moddalardan biri bo'lgan holda toza xrom bunday xossaga ega emas. 6-guruh elementlarining muhim xossalari 20.1- jadvalda keltirilgan.

6-guruh elementlarining eng asosiy kattaliklari

20.1-jadval

Asosiy kattaliklar	Xrom	Molibden	Volfram
Atom massa	52,01	95,95	183,92
Elektron formulasi	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$
Atom radusi,nm	0,127	0,139	0,140
Ion radusi,nm	0,035	0,065	0,069
Ionlanish energiyasi $M \rightarrow Me^+$	6,8	7,10	8,0
Suyuql. harorati,°C	1875	2620	3380
Zichligi,g/sm^3	7,2	10,2	19,3
Yer po'stlog'ida tarqalishi, %	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

H_2CrO_4 va $H_2Cr_2O_7$ va ularning tuzlari kuchli oksidlovchilardir.

Cr^{+6}-Mo^{+6}-W^{+6} qatorida chapdan o'ngga birikmalarning barqarorligi ortadi, lekin oksidlovchilik xossalari zaiflashadi. H_2CrO_4-H_2MoO_4-H_2WO_4 qatorida kislotalarning kuchi keskin kamayadi.

Tabiatda xromning to'rtta, molibdenda yettita, volframda beshta barqaror izotoplar uchraydi. Bu metallarning hammasi hajmiy markazlashgan panjarada kristallanadi.

20.2. Xrom va uning birikmalari

Tabiatda uchrashi. Temirli xromtosh holida uchraydi. Cr_2FeO_4 yoki $Fe(CrO_2)_2$ *xrom miqdori foizlarda 15% dan 40 % gacha boradi.* Qo'rg'oshinli qizil ruda $PbCrO_4$ *(krokoit ham deyiladi).* Xromli oxra Cr_2O_3. Molibden MoS_2-molibdenit tarkibida, volfram bo'lsa – sheelit ($CaWO_4$) va volframit [$(Fe,Mn)WO_4$] holatida uchraydi.

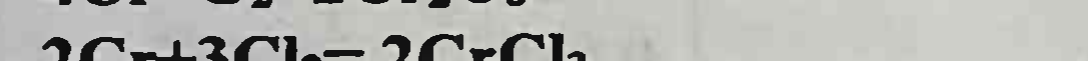
Xrom tutgan mineral 1766-yil I.G. Leman tomonidan ochilgan "Sibir qizil qo'rg'oshini" deb atalgan. Xrom dastlab 1797-yil **Vokelen** tomonidan bo'yoq modda $PbCrO_4$ tarkibidan ajratib olingan. "**Xrom**" so'zi "**rangli**" demakdir. Haqiqatda xromning ko'p birikmalari yorqin rangga ega.

Xossalari. Xrom – oq yaltiroq metall, qattiq, mo'rt. U qaytaruvchi, 2 tadan 6 tagacha elektron beradi. Shuning uchun kimyoviy reaksiyalarda sharoitga qarab +2, +3 va +6 oksidlanish darajasiga ega bo'ladi.

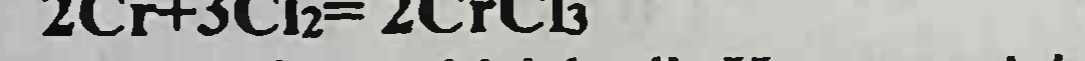
Kimyoviy jihatdan passiv element. Buning sababi uning sirti juda yupqa va ko'z ilg'amaydigan pishiq oksid pardaning borligidir. Juda qattiq metall (δ=7,2 g/sm^3; 1890°C da suyuqlanadi, 2430°C da qaynaydi).

Kristall panjarada koordinatsion son 8 ga teng. Kons. nitrat kislota yoki zar suvi (HNO_3+3HCl) xromni passivlaydi.

Unga odatdagi sharoitda kislorod va nam ta'sir etmaydi. Qizdirilganda sirti oson oksidlanadi:

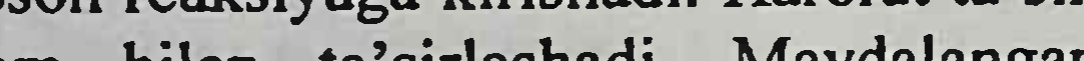


$$4Cr+O_2=2Cr_2O_3$$



$$2Cr+3Cl_2=2CrCl_3$$

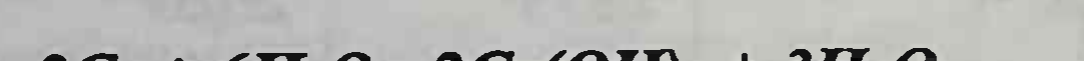
Ftor bilan oson reaksiyaga kirishadi. Harorat ta'sirida oltingugurt, kremniy va brom bilan ta'sirlashadi. Maydalangan holda suvni parchalaydi.



$$2Cr + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3H_2O$$

Suyultirilgan HCl da va H_2SO_4 da erib, xrom +3 tuzlariga aylanadi:

$$2HCl + Cr = CrCl_2 + H_2$$



$$4HCl + 4CrCl_2 + O_2 = 4CrCl_3 + 2H_2O$$

HNO_3 , zar suvi (1:3 HNO_3 va HCl) oddiy haroratda xromni passivlashtiradi. Lekin **HCl** da uzoq vaqt qaynatilsa vodorod ajraladi. Keyin bu reaksiya sovuqda ham davom etadi. Passivlangan xrom o'zini nodir metallga o'xshab tutadi,

Xromning olinishi. Sof metallni aluminotermiya usuli bilan olish mumkin.

$$2Al + Cr_2O_3 = Al_2O_3 + 2Cr + 456\ kJ$$
$$2Cr_2O_3 + 3Si = 3SiO_2 + 4Cr$$
$$Fe(CrO_2)_2 + 4C = 4CO + Fe + 2Cr$$

Sanoatda xrom olish uchun temir xromitdan dastlab xrom (III) oksid olinadi. Buning uchun xromli temirtosh kislorod va soda bilan suyuqlantiriladi. Keyin natriy xromatdan uglerod yordamida xrom (III)-oksidi olinadi.

$$4Cr_2FeO_4 + 7O_2 + 8Na_2CO_3 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

$$\left\{\begin{array}{ll} Fe^{+2} - 1e = Fe^{+3} & \Big|7 \\ 2Cr^{+3} - 6e = 2Cr^{+6} & \\ & \\ O_2 + 4e = 2O^{-2} & \Big|4 \end{array}\right.$$

Hosil bo'lgan Na_2CrO_4 suvda eritilib qo'shimchalardan tozalanadi va quritilb ko'mir bilan qaytariladi:

$$3C + 2Na_2CrO_4 = 3CO + 2Na_2O + Cr_2O_3$$

Texnikada ishlatilishi. Tarkibida 1-2% Cr tutgan po'lat qattiq va mustahkam bo'ladi. Po'latda 12% xrom bo'lganda zanglamaydigan po'lat hosil bo'ladi. Xrom metall buyumlarni qoplashda ishlatiladi, masalan, eltiral, nixrom, xromal.

Xrom kislorod bilan Cr^{+3} gacha oksudlanadi, molibden va volfram +6 gacha, metallarning kukunlari 800 °C da yonib ketadi va Cr_2O_3, MoO_3 va WO_3 hosil qiladi. Ftor atmosferasida xrom CrF_3 ga, molibden MoF_6 ga , volfram bo'lsa WF_6 ga , xlor bu metallarni $CrCl_3$, $MoCl_5$ va WCl_6 ga aylantiradi. Oltingururt ishtirokida xrom Cr_2S_3 ga , molibden va volfram MoS_2 (WS_2)ga aylanadi. 6-guruh elementlari azot bilan nitridlar - Me_2N, Me_5N,MeN, uglerod bilan karbidlar Me_2C, MeC hosil qiladi. Xromni CrH gidridi ma'lum (yuqori bosimda). Xrom tarkibida vodorod eriydi (1 litrda 250 l).

Xrom (II) birikmalari. Cr^{+2} nihoyatda beqaror birikmalar hosil qiladi. Ular kuchli qaytaruvchilardir. **CrO** – qora kukun.

Qizdirilganda suyultirilgan **HCl** bilan ta'sirlashadi. Xrom (II) oksid kislotalarda eriydi:

$$CrO + 2HCl = CrCl_2 + H_2O$$

Maydalangan xrom kislotalardan vodorodni siqib chiqazadi:

$$Cr+2HCl=CrCl_2+H_2$$

Havo kislorodi ishtirokida Cr^{2+} oksidlanadi:

$$4CrCl_2+O_2+4HCl= 4CrCl_3+2H_2O$$

$Cr(OH)_2$ – sariq rangli .Tuzlaridan olinadi:

$$CrCl_2+2NaOH=Cr(OH)_2\downarrow+2NaCl$$

Xrom(II) gidroksidi beqaror birikma, oson oksidlanadi:

$$4Cr(OH)_2+O_2+2H_2O=4Cr(OH)_3$$

$CrCl_2$ – rangsiz kristall suvda eriydi. Eritmada havo rangli $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ akva komplekslar hosil qiladi. Eng barqaror birikmasi $Cr(CH_3COO)_2$.

Xrom (III) birikmalari. Terichilik sanoatida xrom tuzlaridan pishiq xromli terilar olishda ishlatiladi. Cr^{3+} birikmalari barqaror.

Cr_2O_3 – xromli oxra, yashil rangli kukun, suyuqlanish harorati 2265°C. Qiyin suyuqlanuvchan kimyoviy jihatdan inert. Suvda, kislotalarda va ishqorlarda erimaydi. Kaliy pirosulfat bilan suyuqlantirilsa xromning (III) valentli birikmalariga o'tadi:

$$Cr_2O_3+3K_2S_2O_7=Cr_2(SO_4)_3+3K_2SO_4$$

Xrom (III) oksidni olinish usullari:

Uglerod bilan qaytarish:

$$3C+Na_2Cr_2O_7 = 3CO + Na_2O + Cr_2O_3$$

Oltingugurt bilan qaytarish:

$$S + K_2Cr_2O_7 = K_2SO_4 + Cr_2O_3$$

Harorat ta'sirida parchalanish:

$$2Cr(OH)_3 = 3H_2O + Cr_2O_3$$

Dixromatlarni parchalash orqali ham oson olinadi:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

Xrom (III) – oksidini soda yoki ishqorlar bilan suyuqlantirish natijasida meta- va ortoxromitlar hosil bo'ladi.

$$CrCl_3 + 3NaOH = Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$$

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = [Na_3Cr(OH)_6]$$

$HCrO_2$ – metaxromitlar, tuzlari mavjud:

$$Cr_2O_3+ 2NaOH = 2NaCrO_2 + H_2O$$

H_3CrO_3 – ortoxromitlar, faqat tuzlar holida olingan:

$$Cr_2O_3+ 6NaOH = 2Na_3CrO_3 + 3H_2O$$

Xrom (III) gidroksidi kuchli oksidlovchilar ta'sirida ishqoriy muhitda Cr^{+6} birikmalariga o'tadi.

$$2Cr(OH)_3 + KClO_3+4KOH=2K_2CrO_4 +KCl+ 5H_2O$$

$$2Na_3[Cr(OH)_6] + 3Br_2 + 4NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O$$

$$[Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^- - 3e = CrO_4^{2-} + 4H_2O$$

$$Br_2 + 2e = 2Br^{-1}$$

$Na_3[Cr(OH)_6]$ o'rniga $Cr(OH)_3$, $CrCl_3$, $NaCrO_2$, $Cr_2(SO_4)_3$ ni olish mumkin. Oksidlovchilar sifatida bo'lsa Cl_2, I_2, $NaClO_3$, $NaNO_3$, H_2O_2 ba boshqalar olinadi.

Xrom birikmalarida Cr^{3+} kationi ko'k rangli (xrom (III) sulfat, xrom (III) nitrat, xrom (III) xlorid), xrom (III) anion holda bo'lsa (CrO_2), yashil rangli bo'ladi (natriy xromit, kaliy xromit).

Kaliy xromli achchiqtoshga oz miqdorda ishqor qo'shsak, xrom (III) gidroksid cho'kmaga tushadi. U amfoter bo'lganligi uchun kislotalarda ham ishqorlarda ham oson eriydi:

$$2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

ko'k rang

$$Cr(OH)_3\downarrow + KOH = KCrO_2 + 2H_2O$$

yashil rang

Xrom (III) tuzlari gidrolizga uchraydi. Jarayon kation mexanizm bo'yicha boradi:

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 + H_2O = [CrOH(H_2O)_5]Cl_2 + H_3O^+ + Cl^-$$

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O = [CrOH(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$

$$[CrOH(H_2O)_5]Cl_2 + H_2O = [Cr(OH)_2(H_2O)_4]Cl + H_3O^+ + Cl^-$$

$$[CrOH(H_2O)_5]^{2+} + H_2O = [Cr(OH)_2(H_2O)_4]^+ + H_3O^+$$

Cr_2S_3 – qora kristall modda, suvda erimaydi.

$$2CrCl_3 + 3H_2S = Cr_2S_3 + 6HCl$$

$$2Cr^{3+} + 3S^{2-} = Cr_2S_3\downarrow$$

Bu tuz kuchli gidrolizga uchraydi va to'la gidroliz sodir bo'ladi.

$$Cr_2S_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3H_2S$$

Cr^{3+} tuzlari eritmadan kristallogidratlar holida ajraladi:

$CrCl_3 \cdot 6H_2O$; $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$; $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; $(NH_4)_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

Xrom (III) birikmalarining koordinatsion soni 6 ga teng komplekslar hosil qiladi:

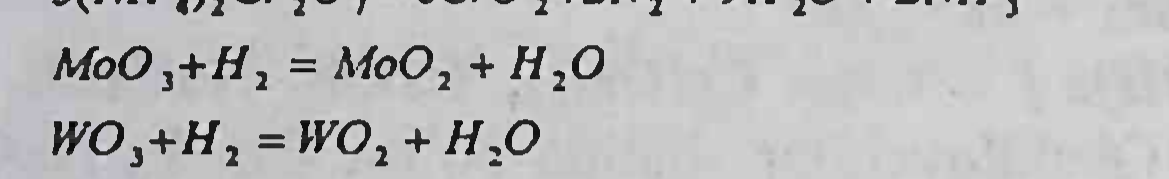
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$ $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$

ko'k binafsha rangli och yashil rangli tim yashil rangli

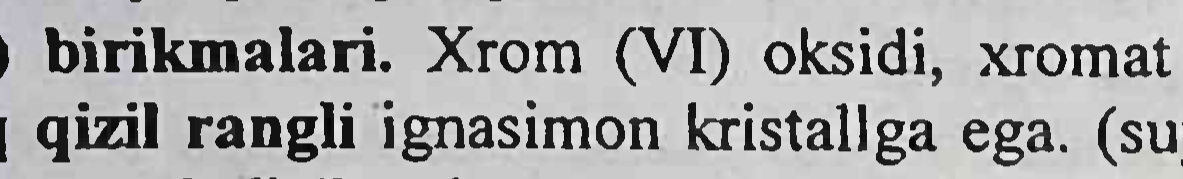
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$; $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ $K_3[Cr(OH)_6]$ $K_3[CrCl_6]$

Xrom (IV) birikmalari. 6-guruh elementlari MeO_2 rutil strukturasiga ega. Xromning oksidi qora rangda metall o'tkazuvchanlikka ega va ferromagnit sifatida elektronikada qo'llaniladi. Metallarning

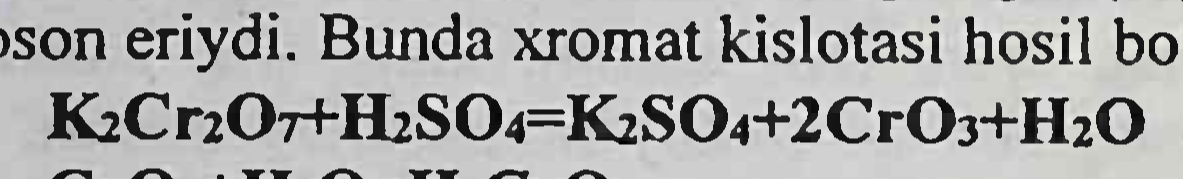
dioksidlari xrom birikmalarini parchalanishida kislorod ajralmaganida hosil bo'ladi:



$$3(NH_4)_2Cr_2O_7 = 6CrO_2 + 2N_2 + 9H_2O + 2NH_3$$

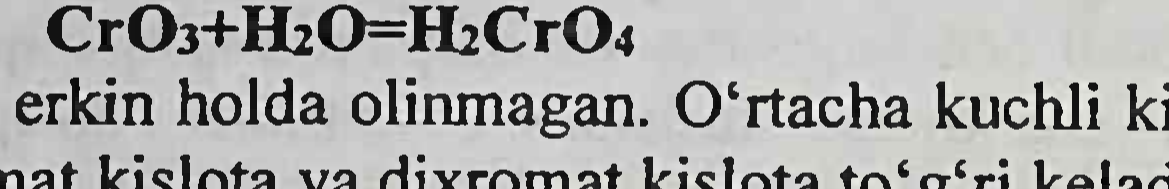


$$MoO_3 + H_2 = MoO_2 + H_2O$$

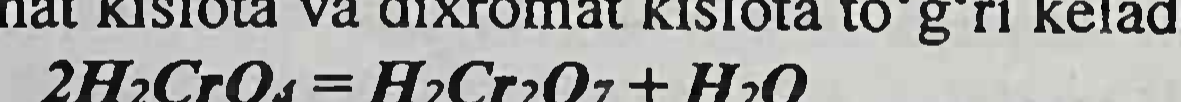


$$WO_3 + H_2 = WO_2 + H_2O$$

Xrom(*VI*) birikmalari. Xrom (VI) oksidi, xromat kislotasining angidridi – **to'q qizil rangli** ignasimon kristallga ega. (suyuql. harorati 197°C). Suvda oson eriydi. Bunda xromat kislotasi hosil bo'ladi.

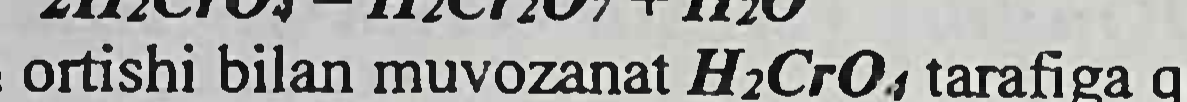


$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O$$



$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$

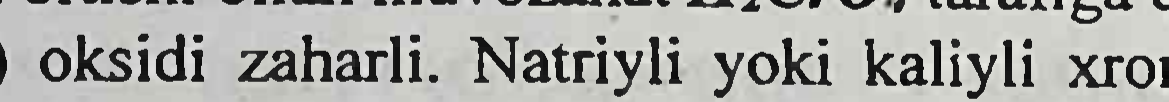
Bu kislota erkin holda olinmagan. O'rtacha kuchli kislota. Xromat angidridiga xromat kislota va dixromat kislota to'g'ri keladi.



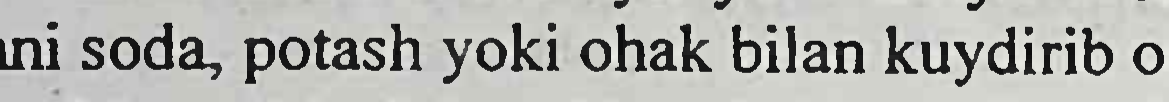
$$2H_2CrO_4 = H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

Suyultirish ortishi bilan muvozanat H_2CrO_4 tarafiga qarab suriladi.

Xrom (VI) oksidi zaharli. Natriyli yoki kaliyli xromat texnikada xromli temirtoshni soda, potash yoki ohak bilan kuydirib olinadi.

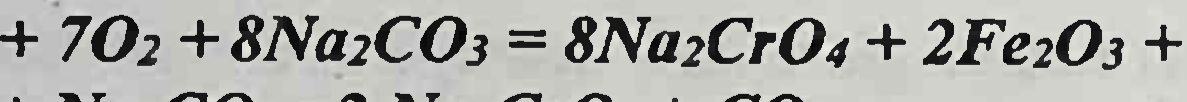


$$4Cr_2FeO_4 + 7O_2 + 8Na_2CO_3 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$



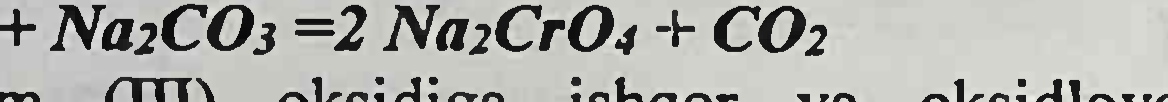
$$Na_2Cr_2O_7 + Na_2CO_3 = 2\,Na_2CrO_4 + CO_2$$

Agar xrom (III) oksidiga ishqor va oksidlovchi qo'shilsa, xromatlarga o'tadi:

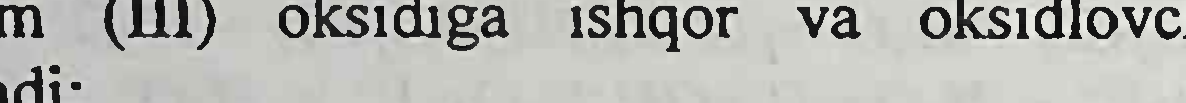


$$Cr_2O_3 + 3\,NaNO_3 + 4NaOH = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2H_2O$$

Agar natriy xromatga kislota qo'shilsa, muvozanat chapga suriladi. Agar ishqor qo'shilsa, muvozanat o'ngga suriladi:

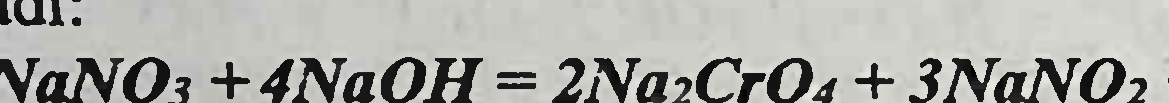


$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + H_2O + Na_2SO_4$$



$$Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH = 2Na_2CrO_4 + H_2O$$

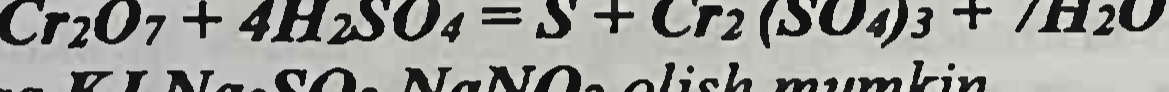
Dixromat kislota tuzlari ayniqsa kislotali muhitda juda kuchli oksidlovchidir:



$$3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = S + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + K_2SO_4$$

H_2S o'rniga $KJ, Na_2SO_3, NaNO_2$ olish mumkin.

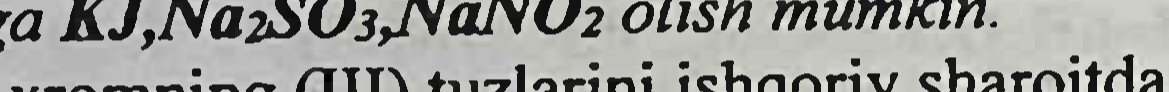
Xromatlar xromning (III) tuzlarini ishqoriy sharoitda oksidlab oson olinadi:



$$2CrCl_3 + 3H_2O_2 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O$$

H_2O_2 o'rniga boshqa oksidlovchilar $NaNO_3, KClO_3$ ishlatish mumkin.

Bixromatlar olish uchun xrom (III) tuzlariga kislotali muhitda kuchli oksidlovchilar PbO_2, $KMnO_4$, $NaBiO_3$ ta'sir ettiriladi.



$$2Cr(NO_3)_3 + 3NaBiO_3 + 6HNO_3 = H_2Cr_2O_7 + 3NaNO_3 + 3Bi(NO_3)_3 + 2H_2O$$

Xromning peroksid shaklidagi birikmalari ma'lum. Ular peroksikislotalar deyiladi.

$$4CrO_3 + 2H_2O_2 + 3H_2SO_4 = H_2Cr_2O_8 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2O_2$$

$H_2Cr_2O_{12}$- ko'k rangli efirda barqaror. H_3CrO_8-qizil rangli.

efirda

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 = 2CrO_5 + K_2SO_4 + 5H_2O$$

Reaksiya paytida efir qavatining siyoh rangga bo'yalishi kuzatiladi.

Xromning birikmalaridan CrO_2Cl_2 qizil qo'ng'ir rangli suyuqlik (suyuq. harorati -96,5°C, qaynash harorati 117°C).

$$CrO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2CrO_4 + 2HCl$$

K_2CrO_4 kaliy xromat suvsiz kristallanadi. Suvda yaxshi eriydi (20°C da 100 g suvda 62,9 g tuz eriydi). Na_2CrO_4 kristallari tarkibida 4, 6, 10 molekula suv ushlaydi. Uning suvda eruvchanligi yaxshi. Natriy dixromatga kaliy xlorid ta'sir ettirilib kaliy dixromat olinadi.

Suvda yomon eriydigan xromatlar qatoriga $PbCrO_4$ va $BaCrO_4$ kiradi. Ular sariq bo'yoq sifatida ishlatiladi.

CrF_6 kam o'rganilgan, beqaror, sariq, limonga o'xshash rangli kukun. MoF_6 va WF_6 ham ma'lum.

Xrom va uning analoglari geksakarbonilli neytral komplekslar hosil qiladi $[E(CO)_6]$. Geksakarbonilxrom $[Cr(CO)_6]$ rangsiz kristall modda. Metallarning karbonillaridan toza metallar olish uchun foydalaniladi.

MoO_3 oq-sarg'ish modda (syuql.harorati 795°C), suvda kam eriydi. Bu oksid ishqorlarda erib molibdatlar hosil qiladi. Molibdatlarga nitrat kislotasi ta'sir ettirilsa H_2MoO_4 ning ignasimon kristallari hosil bo'ladi. Tabiatda $FeWO_4$ va $MnWO_4$, $CaWO_4$ volframat kislotasining tuzlari uchraydi. WF_6, WO_3, WCl_6 sof holda barqaror moddalardir.

Qo'llanilishi. Xrom(III) va (VI) birikmalari odam uchun zaharli hisoblanadi. $K_2Cr_2O_7$ katta yoshdagi odam uchun o'ldirish dozasi 0,3 g ni tashkil etadi. Xrom birikmalari terini qizartirib dermatitlar paydo bo'lishiga olib keladi. Kaliy dixromat terichilik, tekstil, lak bo'yoq va farmatsevtika sanoatida ishlatiladi. Qo'rg'oshin xromat sariq bo'yoq tayyorlashda qo'llaniladi. Kaliy dixromatni to'yingan eritmasi hamda konsentrlangan sulfat kislota teng hajmda aralashtirilsa, xrompik deyiladi. Bu aralashma juda kuchli oksidlovchi u bilan kimyoviy idishlarni yuviladi.

Davlat farmakopeyasida vodorod peroksidi eritmasining chinligini aniqlash uchun quyidagi reaksiya tavsiya etiladi:

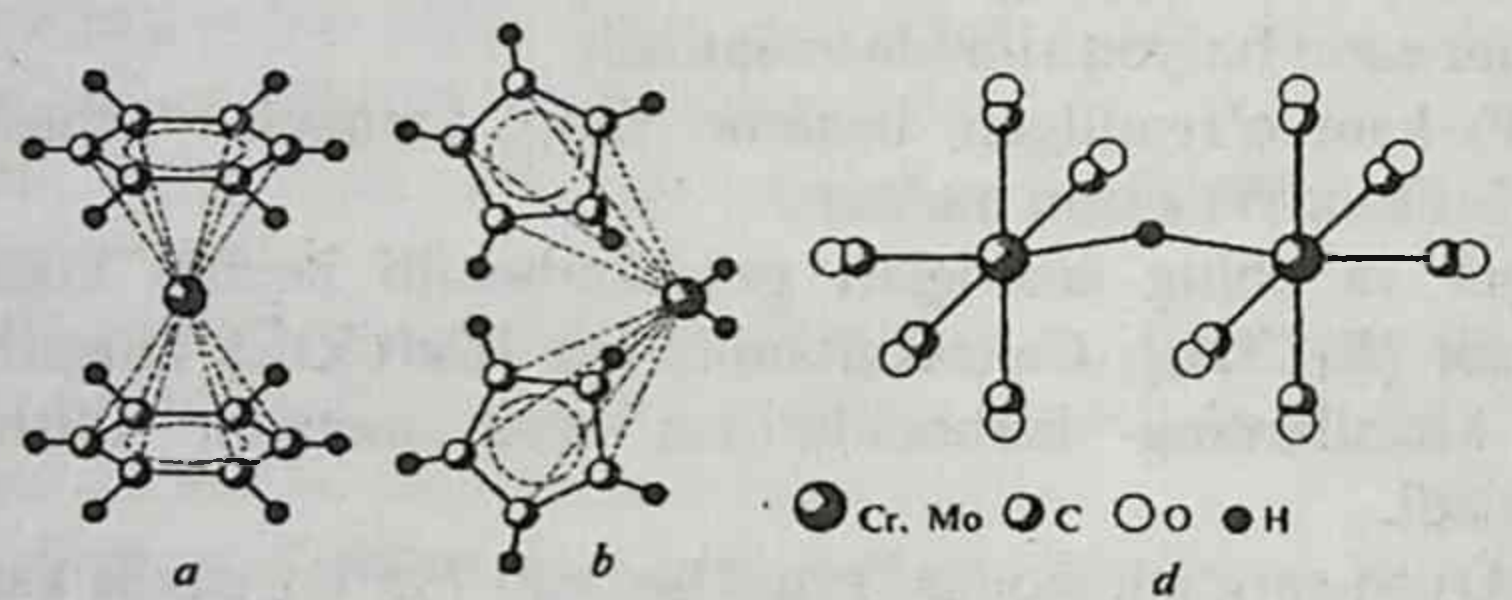
$K_2Cr_2O_7+4H_2O_2+H_2SO_4=K_2SO_4+2H_2CrO_6+3H_2O$

Biperoksixrom kislota (H_2CrO_6) yoki peroksixrom kislotasi ($HCrO_5$) ko'k rangli bo'lganligi uchun o'ziga xos rang hosil bo'ladi.

20.3. 6-guruh elementlarining karbonillari va metallorganik birikmalari

Xrom molibden va volfram past oksidlanish darajasida (0, -1,-2, -4) π– ligandlar bilan (siklopentadien, benzol, uglerod (II)oksidi) kompleks birikmalar hosil qiladi[46]. Metallarning geksakarbonillari molekular tuzilishli rangsiz kristall moddalar. Ular juda zaharli. Bu moddalarning molekulalari oktaedr hosil qilib, markazda metall joylashgan, komplekslar diamagnit. Metallarning karbonillari galogenidlaridan 200°C da qizdirib (yuqori bosimda) olinadi. Biyadroli kompleksning tuzilishi $[Mo_2(CO)_{10}(\mu_2H)]$ 20.1-rasmda berilgan.

$$WCl_6+3Fe+6CO=[W(CO)_6]+3FeCl_2$$



20.1-rasm. 6-guruh elementlarining metallorganik birikmalari. a-dibenzolxrom; b-xromosenning digidridli kompleksi $[Cr(C_5H_5)_2H_2]$; d-molibdenning magnitli kompleksi $[Mo_2(CO)_{10}(\mu_2H)]$.

Xromosen va dibenzolxromdagi metall atomi ikkita parallel siklik ligand orasida joylasgan (20.1-20.2-rasmlar). Bunday birikmalar "sendvich" komplekslari nomini olgan. Metall – ligand bog'i ligandning to'lgan molekular orbitallarini xromning to'lmagan atom orbitallarini qoplanishi hisobigagina emas, balki xromning atom orbitallarini ligandning vakant orbitallari bilan qoplanishidan ham yuzaga keladi. Ushbu holat metallosenlarning kimyoviy bog'i mustahkam bo'lishini va termo-dinamik barqarorligini ta'minlaydi.

---

[46] Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д.Третьякова.Т.3: Химия переходных металлов.Кн.1: учебник для студ. Высш.учеб.заведений/А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов/.-М.Издательский центр»Академия».2007.-190 с.

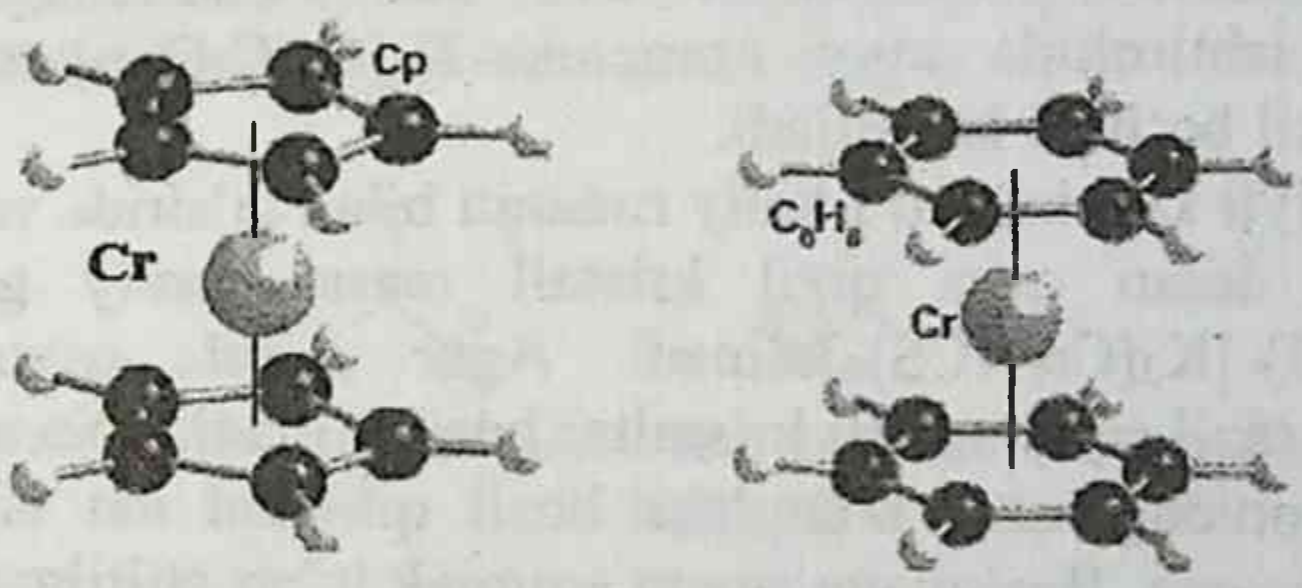
Xrom (II) xlorod bilan siklopentadiyenning (Cp) natriyli hosilasi ta'sirida tetragidrofurandan erituvchi sifatida foydalanib xromosen olish mumkin:

$$2Na(Cp) + CrCl_2 = Cr(Cp)_2 + 2NaCl$$

Eritmadan qizil kristallar ajratib olingan, u paramagnit xossaga va oson oksidlanish xossasiga ega.

Natriy tetragidroboratni xromosenga ta'sir qilganida xromosen sariq gidridli kompleksga aylanadi[$Cr(Cp)_2H_2$]. Bu kompleks o'z tarkibida sendvichli kompleksga aylanadi, uni tarkibida [$Cr(C_5H_5)_2H_2$] vodorod atomlari mavjud (20.1-rasm).

Metallosenlar ichida eng barqarori dibenzolxrom[$Me(Ph)_2$] –qora qo'ng'ir rangdagi kristall modda (20.2-rasm). Birkma suvsiz xrom (III) birikmalarini benzol bilan aluminiy xlorid va xromni qaytarish uchun aluminiy kukuni qo'shib hamda xlorid ionlari bo'lgan holda olinadi:



20.2-rasm. Disiklopentadiyn[47] [$Cr(C_p)_2$], Cp=C_5H_5 va dibenzolxromning [$Cr(C_6H_6)_2$] tuzilishi.

$$CrCl_3 + 2C_6H_6 + Al = [Cr(C_6H_6)_2] + AlCl_3$$

Dibenzolxrom metallik qoplamalar tayyorlashda ishlatiladi. Shunga o'xshahsh usulda yashil rangdagi - [$Mo(Ph)_2$], sariq -yashil rangli [$W(Ph)_2$]. Dimer ion [$Me_2(CO)_{10}]^{2-}$ tarkibida, metallning oksidlanish darajasi -1ga teng.

Birikmalar metallarning geksakarbonillarini natriy tetragidroborat bilan suyuq ammiakda qaytarib olinadi. [$Na_2[Cr(CO)_5]$ kompleksida xromning oksidlanish darajasi -2, $Na_4[Cr(CO)_4]$ –kompleksida esa -4 ga teng.

---

[47] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 535.

Monoyadroli komplekslar[48]. Kichik oksidlanish darajasida xromning akva kompleksi $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ ko'k rangda. Molibden $[Mo(O)_2Cl_2]$ neytral kompleks hosil qiladi, birikma tetraedrik tuzilishga ega.

Xrom (II) xloridning xlorid kislotadagi eritmasi tez oksidlanadi va tim yashil rangga o'tadi. Sovitilganda bu eritmadan zumrad yashil rangli $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ni chiroyli kristallari hosil bo'ladi. Agar bu tuzga kumush nitrat qo'shilsa $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ tuzi hosil bo'ladi. Tuzning suyultirilgan eritmalari qaynatilsa va HCl bilan to'yintirilsa $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ holatida ko'k siyoh rangli kristallar hosil qiladi. Bu ionga ta'sir etilgan kumush nitrat barcha xlor ionlarini cho'ktiradi.

Xromning (III) valentli komplekslari ichki sferadagi o'zgarish orqali olinadigan bo'lsa yanayam har xil rangga ega: $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ och-yashil rangli va $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$ jigarrangga ega.

$Cr(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ kompleksi qora qizil rangli va gigroskopik kristallar hosil qiladi. Birikma suvda va spirtlarda eriydi. Agar bu tuz 125°C gacha qizdirilsa, erimaydigan yashil kukun cho'kmaga tushadi. Oksalat ionlari ishtirokida anion kompleks $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ to'q yashil komplekslar hosil bo'lishi kuzatiladi.

Xrom kaliyli kvasini mo'l kaliy rodanid bilan ta'sirida va eritmani bug'latish yoli bilan qora qizil kristall massa, kaliy geksarodanidoxromat (III)-$[K_3[Cr(NCS)_6]$olinadi. Agar spirtda qayta kristallizatsiya qilinsa qizil siyoh rangli kristallar hosil bo'ladi. Spektral usullar bilan rodanid ionidagi azot kompleks hosil qiluvchi ion bilan bog'langanligi aniqlangan. Birikmaga suyuq ammiak ta'sir ettirilganda ikkita tiosianat ligandlarini almashinishi sodir bo'lib transtetrarodanidodiammin xromat hosil bo'ladi. Bu birikma formulasi $NH_4[Cr(NSC)_4(NH_3)_2]$- **Reynke tuzi** deb ataladi. U qizil rubin rangli kristall bo'lib suvda va spirtlarda eriydi.

Xrom (III) valentli birikmalarning eritmalarida almashinish reaksiyalari juda qiyin ketadi. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ olish ammiakni anchagina mo'l olish kerak. Shunda suyuq ammiakda alminlash reaksiyasi boradi:

$$CrCl_3 + 6NH_3(s) \rightarrow [Cr(NH_3)_6]Cl_3$$

Bu kompleks birikmani luteoxromxlorid deyiladi, bunga sabab birikmaning sariq rangi hisoblanadi (lotinchadan lutus-sariq).

Xromdan farqli o'laroq molibden (III) birikmalari beqaror, volfram uchun bo'lsa deyarli noma'lum. Molibdenga taalluqli bo'lgan akva ion

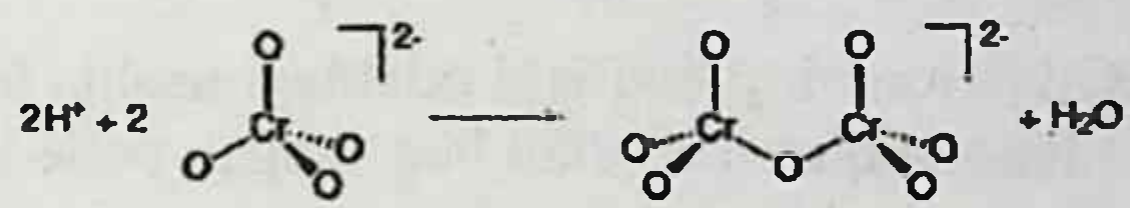
---

[48] Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д.Третьякова.Т.3: Химия переходных металлов.Кн.1: учебник для студ. Высш.учеб.заведений/А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов/.-М.Издательский центр»Академия».2007.-194 с.

$[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ - och sariq rangli, kaliyning geksaxlormolibdati - $K_3[MoCl_6]$, ammoniy pentaxloroakvamolidat - $(NH_4)_2[Mo(H_2O)Cl_5]$ bo'lsa molibdenning boshqa (III) valentli birikmalarini olishga imkon beradi. $K_3[Mo(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ molibden kompleksi jigar-qizil rangga ega va $K_4[Mo(CN)_7] \cdot 2H_2O$ esa qora kristallar holida ajratilgan. Metall-metall uch bog'i mavjud bo'lgan OH-guruhlari orqali yoki O ko'priklari hosil qilgan molibdenning dimerlari-$[Mo_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ va $[Mo_2O(H_2O)_{10}]^{4+}$ sintez qilinganligi to'g'risida ma'lumotlar bor.

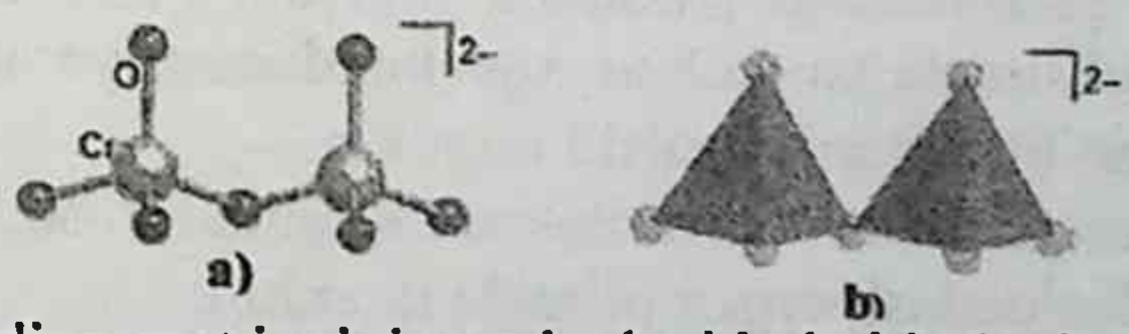
20.4. Polioksometallatlar[49]

Polioksometallatlar tarkibida bittadan ortiq metall tutadigan oksianionlardir. pH kichik bo'lganda protonlashgan oksoligandlar hisobiga suv molekulasi hosil bo'ladi, u markaziy atomda amalga oshib monoyadroli oksoanionlarning kondensatsiyasiga olib keladi. Hammaga ma'lum bunday reaksiya kaliy xromatning ishqoriy eritmasini kislota bilan ta'sirida zarg'aldoq rangli dixromatlarning hosil bo'lishidir (20.3-rasm):



20.3-rasm. Xromat anionida kislotali muhitda dixromat anionining hosil bo'lishi.

Kuchli kislotali muhitda kislorod ko'priklari bilan bog'langan tarkibida xrom (VI) ionlari tutgan ancha uzun zanjir hosil bo'ladi. Xrom (VI) asosida kislorod tetraedrlaridan polioksianionlarning hosil bo'lishi tetraedrlarning cho'qqilari hisobiga yuzaga keladi: agar qirralar va yon sathlar bilan bog'lanish yuzaga kelsa, markaziy atom bir-biriga juda yaqin kelib qolgan bog'lar edi.

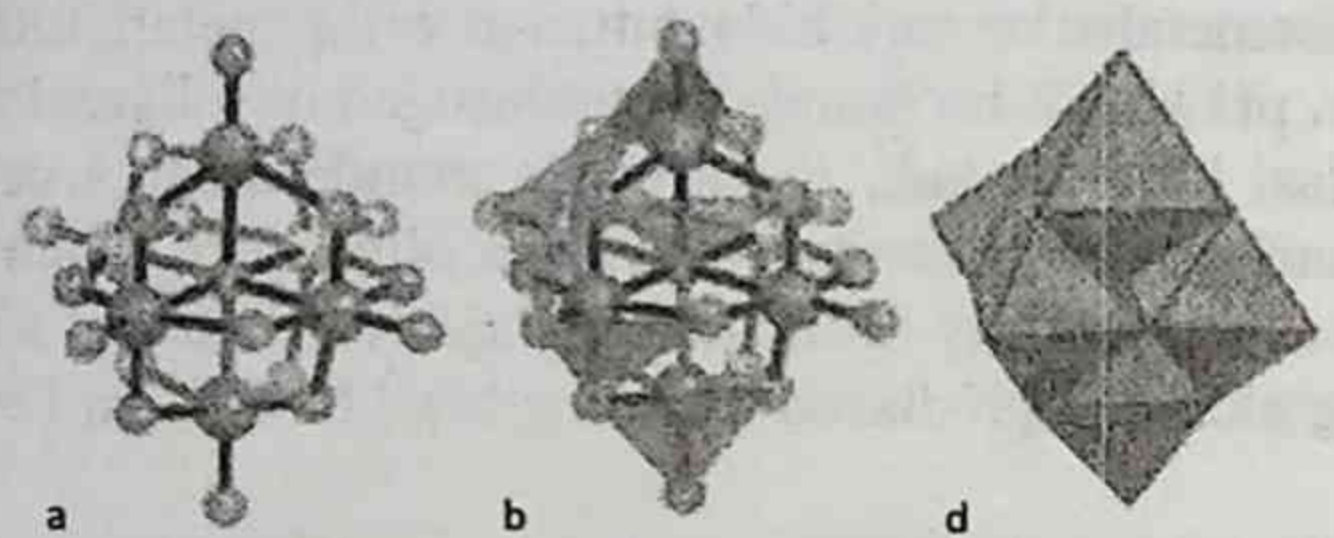


20.4-rasm dixromat ionining odatdagi holatida (a) ko'rinishi va poliedrlar holatida (b) ifodalanishi.

[49] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins, T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 462-463

Ayni holatda 5 va 6 koordinatsiyaga ega bo'lgan anionlar uchun, bu 4 d, 5 d va f- metallariga tegishli, tetraedrlar qirralari va sathlari bilan hosil qiladigan birikmalar ham bor. Bu holat o'z-ozidan 3 d metallarga nisbatan juda xilma-xil polioksometallatlar hosil bo'lishiga olib keladi.

Demak, xrom uchun polioksometallatlar poliedrlar ko'rinishida bo'ladi. Poliedrlarda metall atomi markazda, kislorod atomlari cho'qqida joylashgan. Misol uchun, $Cr_2O_7^{2-}$ olaylik, uni odatdagi usul bilan (20.4-rasm a) va poliedrlar holatida (20.4-rasm b) ko'rish mumkin. Shunday holatlar $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ struktirasida ham uchraydi va quyidagi ionlar ham o'xshash tuzilishga ega[50]: $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, $[Ta_6O_{19}]^{8-}$, $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ (20.5-rasm a,b,d) va $[W_6O_{19}]^{2-}$.



20.5-rasm. $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ ionining tuzilishi odatdagi usulda (a) va alohida poliedrlar(b) hamda qirralari bilan bog'langan poliedrlar (d).

Bu ionlarning oxirida O kislorod atomlari turadi, ular tashqariga har bir metall atomidan yo'nalgan va ikkita turdagi ko'priksimon kislorod atomlariga ega; ulardan biri ikki metall atomini bog'laydi M-O-M va giperkoordinatlashgan kislorod atomi O, u markazda turadi va qolgan barcha oltita metall atomlari bilan bog'langan. Boshqacha qarasak, bu struktura oltita oktaedrdan MO_6 iborat, bu oktaedrning har bir qirrasi to'rtta qo'shni qirra bilan bog'langan. Simmetriya jihatidan $M_6O_{19}^{2-}$fazoda O_h nuqtalar guruhiga tegishli bo'ladi.

Boshqa misol polioksokation $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ ni olish mumkin (20.6-rasm), u protonlashgan holatda mavjud. Protonlarning ko'chish reaksiyasi polioksimetallar uchun xos kondensatsiya va dissotsiatsiya reaksiyalari bilan bir qatorda ketishi mumkin.

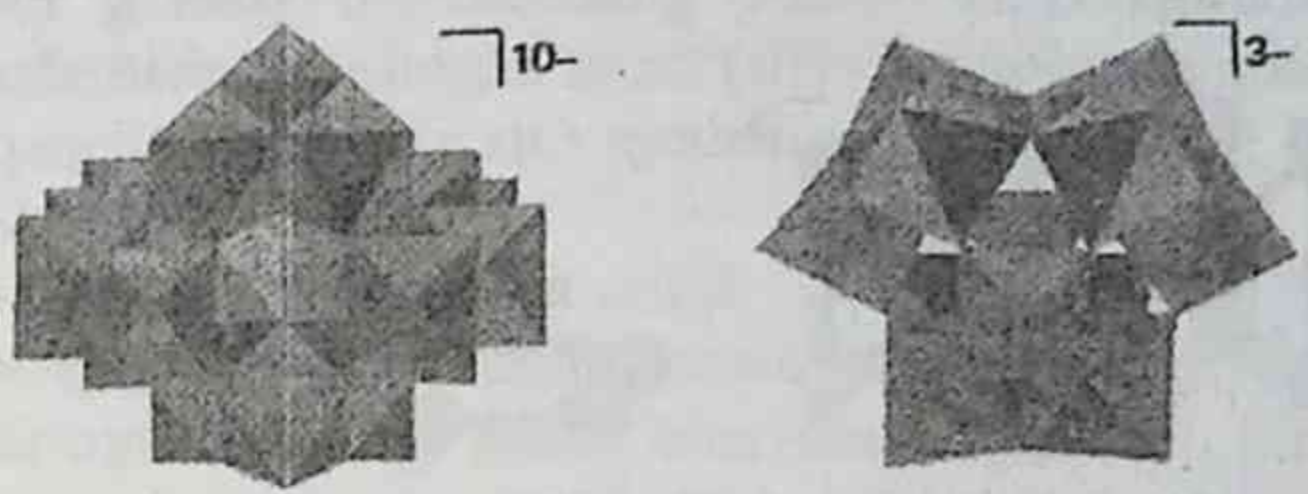
Polioksomolibdatlar va polioksovolframatlar oddiy molibdat va volframatlarni kislotalash orqali olinishi mumkin:

$$6[MoO_4]^{2-}(aq) + 10H^+(aq) \leftrightarrow [Mo_6O_{19}]^{2-}(aq) + 5H_2O(s)$$

---

[50] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-466 с.

$$8[MoO_4]^{2-}(aq) + 12H^+(aq) \leftrightarrow [Mo_8O_{26}]^{4-}(aq) + 6H_2O(s)$$



20.6-rasm. $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10}$ polioksivolframat poliedrlar holatida.
20.7-rasm. $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ - molibdenning geteropolioksometallatini poliedrlar shaklidagi tuzilishi.

Polioksomolibdat va polioksovolframatlardan tashqari geteropolioksometallatlarning katta sinfi borki, ularning birikmalari tarkibida molibden va volframdan tashqari geteroatomlar kirgizilgan bo'ladi. Bunday geteroatomlarga fosfor, mishyak, kremniy, germaniy va boshqa atomlar kirishi mumkin. $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ geteropolimolibdat o'z tarkibida PO_4^{3-} teraedrlarini tutadi, bu tetraedrning kislorod atomlari MoO_6 oktaedr qurshovida ekanligi ma'lum bo'ldi (20.7-rasm). Bunday ionlarning umumiy formulasi $[X(n+)Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, bu yerda n^+geteroatomning oksidlanish darajasi, geteroatom As(V), Si(IV), Ge(IV) va Ti(IV).

20.5. Disulfid komplekslar[51]

$[MoS_4]^{2-}$ formulaga ega bo'lgan tiometallatlar juda oson molibdatlar va volframatlarning ishqorli eirmalari orqali H_2S o'tkazib olinishi mumkin:

$$[MoO_4]^{2-}(aq) + 4H_2S(z) \leftrightarrow [MoS_4]^{2-}(aq) + 4H_2O(s)$$

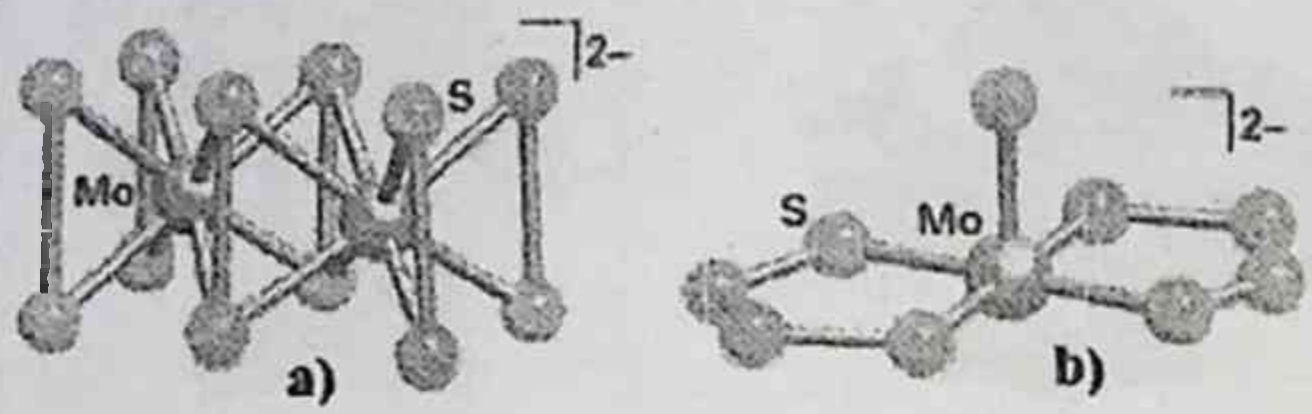
Sulfid ammoniy eritmasi orqali oddiy holatdagi oltingugurt qo'shilganda hosil bo'ladigan polisulfid ionlar S_2^{2-} va S_3^{2-} ionlari ham ligandlar sifatida ishlatiladi. Bunga misol sifatida $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ (20.8a-rasm), birikmani olish uchun ammoniy polisulfidiga MoO_4^{2-} ta'sir ettiriladi. Unda yonaki S_2^{2-} ionlari bor. Katta polisulfid ko'prigi tutgan va xelatli kompleks hosil qiladigan $[MoS(S_4)_2]^{2-}$ (20.8b-rasm), tarkibida xelat ligand S_4^{2-} mavjud.

---

[51] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 465.

Metall-metall turdagi bog'lanish mavjud bo'lgan kompleks birikma geksarabonil molibdendan biyadroli kompleks olinishi mumkin:

$$2[Mo(CO)_6] + 4CH_3COOH = [Mo_2(OOCCH_3)_4] + 2H_2 + 12CO$$



20.8-rasm. Polisulfid ko'priklari hosil qilgan $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ anionining tuzilishi.

Bu reaksiya asosida ko'p molibdenning biyadroli komplekslari olingan. $MoCl_5$ birikmasiga 200°C da $Na[AlCl_4]$ yoki $AlCl_3$ ta'sir ettirib molibdenning ko'prikli birikmalari olngan:

$$MoCl_5(qв) + Al(qв) \rightarrow MoCl_2(qв) + AlCl_3(s)$$

$MoCl_2$ birikmasi ko'prikli tuzilishga ega va uni quruq HCl bilan ishlov berish orqali $\mathbf{[Mo_6Cl_{14}]^{2-}}$ olingan. Bu kompleksning o'ziga xos tarafi uni tarkibidagi xlor atomlari juda harakatchan. Bu holat ushbu xildagi komplekslar boshqa galogen, fosfin, alkoksidli birikmalarni olishda ishlatilishi mumkin.

6-guruh elementlarining farmatsiyadagi ahamiyati. Xrom va molibden muhim biologik ahamiyatga ega elementlar qatoriga kiradi. Protein va nuklein kislotalari tarkibida xrom borligi aniqlangan. Xrom organizmda glukoza o'zlashtirilishi uchun zarur moddadir. Odam organizmida 6 g. ga yaqin xrom bor. Yurakning ishemik kasalliklarida, surunkali xolesistitda, jigar xastaligida xrom yetishmasligi aniqlangan.

Molibden o'simlik va hayvon organizmlari tarkibiga kiradi. To'qimalarda molibden azot almashinuvi jarayonlarida (ksantin va purinning sut va jigarda oksidlanishi) katalizator vazifasini bajaradi.

Mis, rux, marganes va temir bilan birga molibden ham "hayotiy muhim metallar" deb ataladi. Molibden organizmda turli komplekslar hosil qiluvchi moddalar sifatida ishtirok etadi.

20-bobga tegishli savol va masalalar

1. Quyidagi o'zgarishlarni amalga oshirish reaksiya tenglamalarini yozing:

a) $CrO \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow Na_2CrO_4 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow Cr \rightarrow CrCl_2 \rightarrow CrCl_3$

b) $Cr \rightarrow CrSO_4 \rightarrow Cr(OH)_2 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow NaCrO_2 \rightarrow Na_2CrO_4 \rightarrow BaCrO_4$

v) $Cr \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3$

2. 44,1 g kaliy dixromatning yuqori temperaturada koks bilan o'zida ta'sirlashishidan olingan xrom (III) oksidining miqdorini aniqlang va bunda qancha litr gaz (n.sh.) ajralishini hisoblang. (J: 21,8 g Cr_2O_3, 1,68 l CO_2).

3. To'q sariq (zarg'aldoq) rangli 26,2 g natriy tuzi suvda eritildi. Eritmaga bir necha tomchi sulfat kislota va mo'l miqdorda natriy sulfat qo'shildi. Eritmaning rangi yashil binafsha tusga kirdi. Unga ehtiyotlik bilan ishqor eritmasidan qo'shilganda, dastlab yashil rangli amorf cho'kma hosil bo'lib, so'ngra u erib ketdi. Qanday modda olingan edi va cho'kmani to'liq eritish uchun 20% li natriy gidroksid eritmasidan necha ml sarf bo'ladi? (J: 32,79 ml).

4. Xromli aralashma nima? Uni qizdirganda boradigan reaksiya tenglamasini yozing.

5. Molibdat kislota sulfat, nitrat kislotalari bilan qanday birikmalar hosil qiladi? Bu reaksiyalar molibdat kislotaning qanday xossasini namoyon qiladi?

6. Natriy volframat, tarkibida $FeWO_4$ tutgan volframat mineraliga soda qo'shib, havo kislorodi ishtirokida kuydirish yo'li bilan olinadi. Shu reaksiya tenglamasini tuzing.

7. Xrom, molibden, volfram birikmalarda qanday oksidlanish darajalarini namoyon qiladi? Misollar keltiring.

8. $Cr_2(SO_4)_3$ eritmasiga Na_2S eritmasini qo'shsak, nima hosil bo'ladi? Reaksiya tenglamasini yozing.

9. Xrom (III) oksiddan a) kaliy xromit, b) kaliy xromat olish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

10. Quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari tenglamalarini tugallang va tenglashtiring.

a) $Cr(NO_3)_2 + HNO_3 + NaBiO_3 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + Bi(NO_3)_3 + ...$

b) $Cr_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + KMnO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + MnSO_4 + ...$

d) $K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

e) $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

f) $NaCrO_2 + PbO_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + Na_2PbO_2 + ...$

g) $CrCl_3 + NaBiO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + Bi + ...$

h) $Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + NaOH \rightarrow NaBr + ...$

21-bob. 7-GURUH ELEMENTLARI

21.1. 7-guruh elementlarining umumiy tavsifi

Marganes, texnitsiy va reniy 7-guruhni tashkil etadi. Bu guruhcha elementlarining asosiy xossalari 21.1-jadvalda keltirilgan. Metallarning atom radiusi marganesga qarab kamaygan. Ularning elektron tuzilishi $(n-i)d^5ns^2$ elektron konfiguratsiyaga ega.

7-guruh elementlarining eng asosiy kattaliklari

21.1- jadval

Asosiy kattaliklar	Marganes	Texnitsiy	Reniy
Atom massa	54,93	[99]	186,2
Elektron formulasi	$3d^54s^2$	$4d^55s^2$	$5d^56s^2$
Atom radusi,nm	0,13	0,136	0,137
Ionlanish energiyasi $M \rightarrow Me^+$,ev	7,4	7,28	7,87
Suyuql. harorati,°C	1244	2200	3180
Zichligi,g/sm^3	7,44	11,49	21,04
Yer po'stlog'ida tarqalishi, %	$9 \cdot 10^{-2}$	-	$1 \cdot 10^{-7}$

Reniy va texnitsiyning o'xshash xossalari ko'p. Shuning uchun marganes ulardan farq qiladi. Marganes uchun +2,+4,+7 oksidlanish darajasiga ega bo'lgan birikmalari barqarordir. Lekin +3,+5,+6 oksidlanish darajasiga ega bo'lgan birikmalar ham uchraydi. Texnitsiy va reniyda +7 birikmalar ancha barqaror. Mn-Te-Re qatorida kimyoviy faollik kamayadi.

Marganes 1774-yil Sheele tomonidan ochilgan. 1808-yil ingliz olimi Djon tomonidan toza holda olingan. Re- 1925-yil ochilgan nodir element, uning mavjudligini 1871-yil D.I. Mendeleyev oldindan (ekamarganes) aytgan. Te- 1937-yil sun'iy yo'l bilan olingan, Molibdenni deytronlar bilan bombardimon qilish natijasida sintez qilingan.

$$_{42}^{98}Mo + _{1}^{2}D \rightarrow _{43}^{99}Te + _{0}^{1}n$$

Tabiatda marganesning $_{25}^{55}Mn$ (100%) izotopi uchraydi. Reniyning eng barqaror izotopi $_{75}^{185}Re$ (36,07%) ni tashkil etsa, texnitsiyning 15 ta izotopi borligi ma'lum. $_{43}^{99}Tc$ eng barqaror izotop(yarim yemirilish davri $2*10^5$ yil).

21.2. Marganes birikmalari

Marganesning tabiatda tarqalishi. Marganes piroluzit - MnO_2 minerali holatida, braunit - Mn_2O_3, gausmanit Mn_3O_4, manganit-$Mn_2O_3 \cdot H_2O$, $MnSO_3$, gauerit-MnS_2, marganes yaltirog'i – **MnS** holatlarida uchraydi.

Marganes qattiq, mo'rt, temirga o'xshab ketadi. Suyuql. harorati 1245°C marganes 4 ta allotropik shakl o'zgarishi holatida uchraydi. α-Mn, 727°C gacha barqaror. β-Mn 1101°C (bu ikkala allotropik shakl o'zgarishlar ham aluminotermiya usuli bilan olinadi. U mo'rtligi va qattiqligi bilan tavsiflanadi). γ-Mn 1101-1137°C haroratda mavjud. τ-Mn 1137° C dan yuqori haroratda hosil bo'ladi.

Marganes va uning analoglari uchun oddiy holda karbonilli neytral komplekslar $[Me_2(CO)_{10}]$ formulaga ega. Odatdagi sharoitda $[Mn_2(CO)_{10}]$ sariq qattiq modda suyuql. harorati 155°C, oson haydaladi.

Kimyoviy xossalari. Odatdagi haroratda barqaror. Maydalangan holda u oson oksidlanadi. **Al, Sb, Cu** bilan ferromagnitli qotishmalar hosil qiladi. Qizdirilganda galogenlar, **S, N, P, C, Si** bilan birikadi:

$$3Mn + N_2 = Mn_3N_2 \quad Mn + Cl_2 = MnCl_2$$

Marganes azot, fosfor va kremniy bilan o'zgaruvchan tarkibli birikmalar hosil qilishi ma'lum: **MnP, MnP_3, Mn_2P, Mn_3P, Mn_3C, Mn_5C_2, $Mn_{15}C_4$, Mn_7C_3, Mn_8C_7, MnSi, Mn_3Si, Mn_5Si.**

$$Mn + 2HCl + 6H_2O = [Mn(H_2O)_6]Cl_2 + H_2\uparrow$$

Eritmada akvakomplekslar hosil bo'ladi.

Qizdirilganda suvni parchalaydi. Konsentrlangan H_2SO_4, HNO_3 bilan xona haroratida ta'sirlashmaydi, qizdirilganda reaksiyaga kirishadi:

$$Mn + 2H_2SO_4 \xrightarrow{kons} MnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$Mn - 2e^- \rightarrow Mn^{2+} \quad 2 \quad 1$$

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O \quad 2 \quad 1$$

$$Mn + 4HNO_3 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$Mn - 2e^- \rightarrow Mn^{2+} \quad 1$$

$$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O \quad 2$$

$$3Mn + 8HNO_3 \rightarrow 3Mn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Syul.

Ko'p metallarning tuzlari va oksidlaridan marganes ularni qaytaradi.

$$Mn + CuSO_4 = MnSO_4 + Cu$$

Olinish usullari: Marganes (IV) oksidini uglerod bilan qaytarish orqali:

$$MnO_2 + 2C = 2CO + Mn$$

Aluminotermiya usuli: $3MnO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Mn + 391$ kkal

Kremniytermiya: $MnO_2 + Si = Mn + SiO_2$

Marganes tuzlarining suvdagi eritmalarini elektroliz qilib olinadi:

$$2MnCl_2 + 2H_2O \rightarrow Mn + H_2 + Mn(OH)_2 + 2Cl_2$$

Metall marganesning qo'llanilishi. Tarkibida marganes saqlaydigan po'latlar temir yo'l strelkalari, o'q o'tmaydigan tank korpuslari qurishda ishlatiladi. Uning asosida elektr o'tkazuvchanligi kam manganat qotishmasi olinadi. (12% Mn, 84% Sn, 4% Ni). Eng asosiy qotishmasi ferromarganes (6O-90% Mn va 40-10% Fe).

Oz miqdorda marganes aluminiyning qotishmalariga qo'shiladi. U oz miqdorda tuproqda, mineral suvlarda, o'simlik va tirik organizmlarda bo'ladi.

Texnitsiy korroziyaga chidamli, neytronlar ta'siriga barqaror, shuning uchun atom reaktorlarida qurilish materiali sifatida ishlatiladi. Reniy elektrotexnikada va kimyoviy jarayonlarda samarali katalizator sifatida ishlatiladi.

Marganes birikmalari. Kislorod bilan quyidagi birikmalari ma'lum: MnO va Mn_2O_3 asosli, MnO_2 amfoter, MnO_3 va Mn_2O_7 kislotali.

Marganesning (II) birikmalari. Marganes (II) oksidi **MnO**-yashil kukun, suyuql.harorati 1780°C, suvda erimaydi. O'zgaruvchan tarkibga ega (**MnO-$MnO_{1,5}$**). Yuqori oksidlarini vodorod bilan qaytarish orqali olinadi:

$$H_2 + MnO_2 = H_2O + MnO$$

tuzlarni qizdirish orqali:

$$MnCO_3 \xrightarrow{t} MnO + CO_2$$

$$MnC_2O_4 \xrightarrow{t} MnO + CO + CO_2$$

Marganes (II) tuzlari qattiq holda pushti rangli, lekin eritmalari rangsiz. Ular odatda marganes(IV) tuzlariga kislota ta'sir qilib olinadi.

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2\uparrow$$
$$Mn(NO_3)_2 \rightarrow MnO_2 + 2NO_2\uparrow$$

Mn(II) tuzlariga ishqorlar ta'siridan marganes(II) gidroksidi hosil bo'ladi:

$$Mn(NO_3)_2 + 2KOH = Mn(OH)_2\downarrow + 2KNO_3$$

Oq cho'kma ($Mn(OH)_2\downarrow$) oksidlanib qorayib qoladi:

$$2Mn(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 2Mn(OH)_4$$
$$Mn(OH)_2 + 2H_2O - 2e^- \rightarrow Mn(OH)_4 + 2H^+ \quad 2$$
$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad 1$$
$$6Mn(OH)_2 + O_2 = 2Mn_2MnO_4 + 6H_2O$$

Yuqorida keltirilgan reaksiyalar $Mn(OH)_2$ ning beqarorligini ko'rsatadi.

Kuchli oksidlovchilar ta'sirida Mn^{2+} birikmalari qaytaruvchilik xossasini namoyon qiladi. Ishqoriy muhitda oksidlansa manganatlar, agar kislotali muhitda oksidlansa permanganatlarga o'tishi ma'lum:

$$3MnSO_4+2KClO_3+12KOH \rightarrow 3K_2MnO_4+2KCl+3K_2SO_4+6H_2O$$
$$Mn^{2+} + 8OH^- - 4e^- \rightarrow MnO_4^{2-} + 4H_2O \quad 3$$
$$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightarrow Cl^- + 6OH^- \quad 2$$
$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbSO_4 + 2H_2O$$
$$Mn^{2+} + 4H_2O - 5e^- \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ \quad 2$$
$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O \quad 5$$

$MnCl_2$- gazlamalarni jigar rangga bo'yash uchun ishlatiladi.

MnS qovoq rangli qattiq modda. Uni olish uchun marganes(II) tuzlariga sulfidlar ta'sir ettiriladi:

$$MnSO_4 + Na_2S = Na_2SO_4 + MnS\downarrow_{\text{qora rangli}}$$
$$2MnS + 6H_2O + O_2 = 2Mn(OH)_4 + 2H_2S$$
$$MnS + 4H_2O - 2e^- \rightarrow Mn(OH)_4 + H_2S + 2H^+ \quad 2$$
$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad 1$$

$MnSO_4$ oson qo'sh tuzlar hosil qiladi: $K_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6H_2O$

$Al_2(SO_4)_3 \cdot MnSO_4 \cdot 24H_2O$ gazlamalarni bo'yashda ishlatiladi. Marganes (II) ning ko'p tuzlari suvda yaxshi eriydi (**MnS**, MnF_2, $Mn_3(PO_4)_2$, $MnCO_3$ lardan tashqari).

Suvdagi eritmada akva komplekslar hosil qiladi. $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ning hosil bo'lishi kislotalar ishtirokida tezlashadi. Anion komplekslardan erkin holda $K_4[Mn(OH)_6]$, $Ba_2[Mn(OH)_6]$ ajratib olingan. $K_4[Mn(CN)_6]$, $K_4[MnF_6]$, $K_2[MnCl_6]$ kabi eruvchan komplekslar ma'lum, ular suyultirilgan eritmalarda oson parchalanadi.

$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2H_2MnO_3$ -metamanganat kislota

$$4MnO_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + O_2$$
$$6Mn_2O_3 \rightarrow 4Mn_3O_4 + O_2$$

Marganes (III) birikmalari. Tabiatda **Mn_2O_3** braunit holatida uchraydi. Qora tusli qattiq modda. Uning suyql. harorati 1650°C. **MnO_2** ni yuqori haroratda (600-900°C) qizdirib olinadi:

$$\mathbf{4MnO_2 = 2Mn_2O_3 + O_2 \quad 3\ MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2}$$

Marganes (III) gidroksid **MnO(OH)** tarkibga ega deb ham qaraladi. Marganes oksidlari ichida eng barqarori Mn_3O_4 bo'lib, bunday tarkib **H_4MnO_4** kislota tuzi **Mn_2MnO_4** sifatida qaralishi mumkin.

Marganes (IV) birikmalari. $Mn(OH)_4$ amfoter modda, bunday birikmalar ikki xil bo'ladi:

Mn^{4+} birikmalari. Ular 3 valentli marganes birikmalaridan beqaror. Eng barqarori **$Mn(H_2AsO_4)_4$** va disulfid **MnS_2** - gausrit. **MnS_2** - jigar rangli qattiq modda. Odatdagi sharoitda barqaror. Qizdirilsa MnS va S ga parchalanadi. Marganesning kompleks birikmalari ancha barqaror: **$Me_2[MnF_6]$**.

MnO_2 qora qo'ng'ir rangli, o'zgaruvchan tarkibga ega, amfoter oksid. 530°C gacha qizdirilsa o'zidan kislorod ajratadi. Suvda erimaydi, qizdirilsa ko'p kislotalar ta'siriga chidamli:

$$\mathbf{MnO_2 + CaO = CaMnO_3}$$

2-guruhga orto va metamarganes kislotalarining **H_4MnO_4** (ortomanganit), **H_2MnO_3** (metamanganit) tuzlari kiradi. Bu kislotalar erkin holda olinmagan, lekin ularning tuzlari ma'lum:

$$\mathbf{Mn_3O_4 = 2MnO \cdot MnO_2}$$

Marganes (IV) oksidining qaytarilishi:

$$\mathbf{MnO_2 + 4HCl = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O}$$

Marganes (IV) oksidining kislotali muhitda oksidlanishi:

$$\mathbf{2MnO_2 + 3PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O}$$

$$MnO_2 + 2H_2O - 3e = MnO_4^- + 4H^+ \qquad 2$$
$$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O \qquad 3$$

Mn^{+5} birikmalari. H_3MnO_4 beqaror va mavjud emas, shu paytgacha olinmagan. Bu kislotaning tuzlari **Na_3MnO_4** va **K_3MnO_4** olingan.

Mn^{+6} birikmalari. MnO_3 va **H_2MnO_4** erkin holda olinmagan, ular beqaror. Manganatlar marganes oksidlari, tuzlarini kislorod bilan ishqor ishtirokida suyuqlantirib olinadi.

$$\mathbf{MnO_2 + KNO_3 + 2KOH = K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O}$$
$$\mathbf{3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O}$$

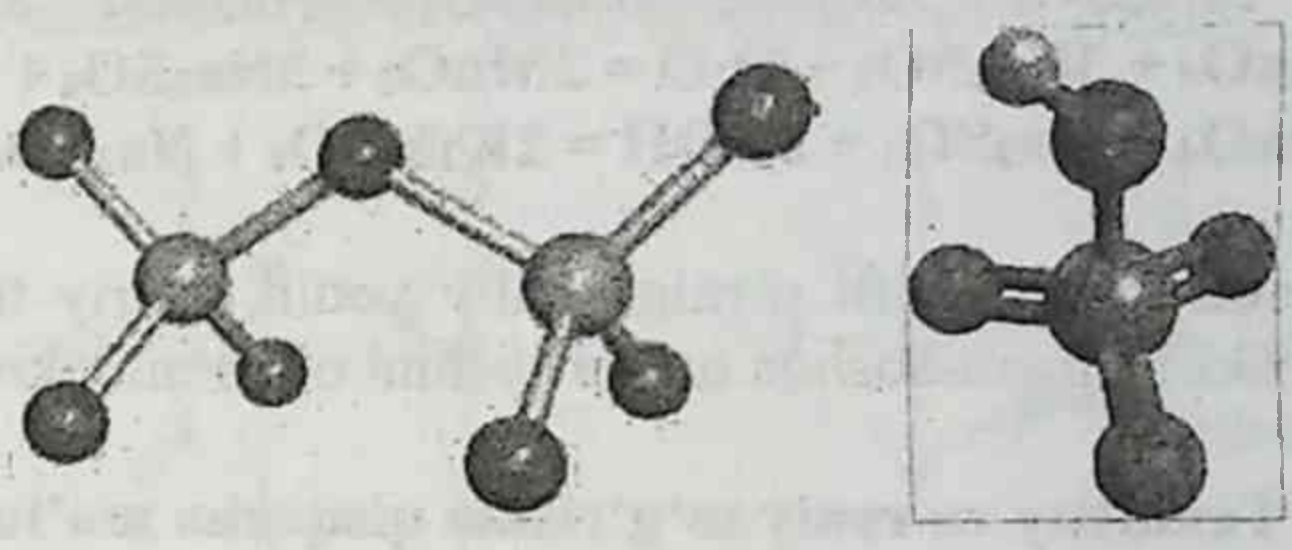
Neytral va kislotali muhitda disproporsiyalanish reaksiyasi ketadi:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$
$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

Mn^{+7} birikmalari. Mn_2O_7 permanganat kislota tuzlariga konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirib olinadi. Mn_2O_7 qora-yashil rangli modda bo'lib, syuql. harorati 5,9°C (21.1-rasm) Odatdagi sharoitda Mn_2O_7 qo'ng'ir yashil rangli moysimon suyuqlik.

$$H_2SO_4 + 2KMnO_4 = K_2SO_4 + H_2O + Mn_2O_7$$
$$Mn_2O_7 = 2MnO_2 + 3O$$
$$Mn_2O_7 + H_2O = 2HMnO_4$$

Kislota va uning tuzlari eritmasi pushti rangli. Juda kuchli kislota, faqat suvdagi eritmada 20% gacaha mavjud, 0,1 n eritma uchun α=93%.



21.1-rasm. Marganes (VII) oksidini tuzilishi.
21.2-rasm. Kaliy permanganatining tuzilishi.

Agar kristall holatdagi kaliy permanganatga 2-4 tomchi kons. sulfat kislota qo'shilib, shisha tayoqcha bilan aralashtirilsa va bu tayoqcha efir yoki spirt bilan ho'llangan paxtaga tegizilsa, u darhol o'z-o'zidan alanga berib yonib ketadi. Juda kuchli oksidlovchi. Ko'p yonadigan moddalar qog'oz, spirt, efir bu oksidga tegishi bilan o'z-o'zidan yonishi kuzatiladi.

$KMnO_4$ deyarli qora rangdagi kristall modda (21.2-rasm), suvda erisa qizg'ish pushti rang hosil qiladi. 200°C haroratda parchalanadi. Bu reaksiya laboratoriyada kislorod olish uchun ishlatiladi:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Texnikada kaliy permanganatning olinishi. Marganes (IV) oksidiga KOH bilan kislorod qo'shib olinadi.

$$4MnO_2 + 4KOH + 3O_2 = 4K_2MnO_4 + 2H_2O$$
$$3K_2MnO_4 + 2CO_2 = 2KMnO_4 + 2K_2CO_3 + MnO_2$$
$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

Texnikada $KMnO_4$ organik moddalarni oksidlovchi agent sifatida ishlatiladi. Shuningdek jun, gazlamalarni oqartirishda ham ishlatiladi. Permanganatlar bilan oksidlash sharoitga qarab har xil ketadi.

Kaliy permanganatning oksidlovchilik xossalari:

$$MnO_4^- \text{ (pushti)} \rightarrow \begin{cases} Mn^{2+} \text{ (rangsiz)} \\ MnO_2 \text{ (qo'ng'ir)} \\ MnO_4^{2-} \text{ (yashil)} \end{cases}$$

$$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O + K_2SO_4$$

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH$$

$$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Bu yerda natriy sulfit o'rniga kaliy yodid, natriy tiosulfat, kaliy nitrit, H_2S yoki istalgan boshqa qaytaruvchini olish mumkin.

21.3. Texnitsiy va reniy to'g'risida qisqacha ma'lumot

Reniy 1925-yilda ochilgan. Texnitsiy 1937- yilda radioaktiv holda olingan. **$CuReS_4$** jezkazganit minerali holida uchraydi. Texnitsiy va reniy uchun (II) valentli birikmalar uchramaydi. Texnitsiy va reniyning **MeO_2, $MeCl_4$, K_2MeO_3, $K_2[MeF_6]$** birikmalari ma'lum. Texnitsiy (IV) marganes va reniy (IV valentli birikmalaridan barqarorroq. Reniy (III) oksidi qora rangli.

ReO_2 qora rangli. **ReO_3** qizil rangli (suyuql. harorati 160°C). **Re_2O_7** sariq rangli (suyuql.harorati 296°C). Eng barqaror oksidi reniy (VII) oksidi va perrenat kislotasi (**$HReO_4$**). Texnetisiy ko'p xossalari bilan reniyga o'xshash.

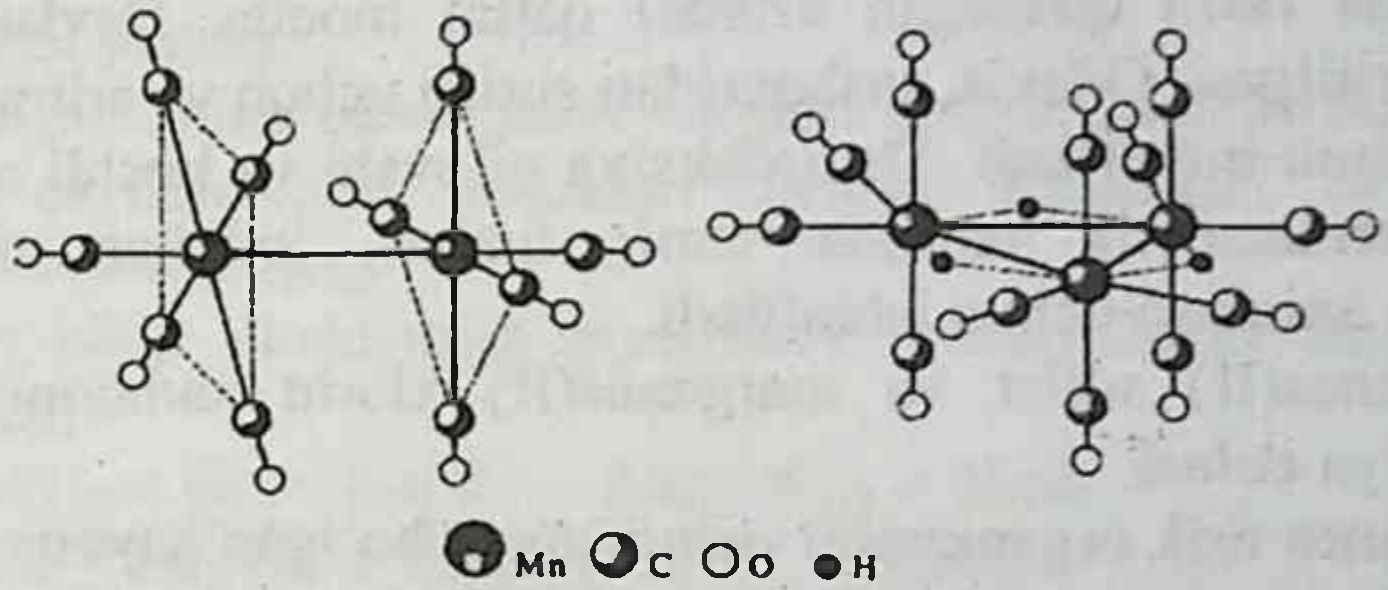
Texnitsiy va reniyning nitrat kislotasi bilan ta'sirida ularning kislotalari hosil bo'ladi:

$$3Tc + 7HNO_3 = 3HTcO_4 + 7NO + 2H_2O$$

Re_2O_7 va **Te_2O_7** ularni oddiy moddalarni oksidlashda olish mumkin. **$HTcO_4$** qizil kristall modda. **$HMnO_4$-$HTcO_4$-$HReO_4$** qatorida kislotalar kuchi kamayadi. **MnO_4^-** pushti-siyoh, **TcO_4^-** pushti, **ReO_4^-** rangsiz.

21.4. Marganes, texnitsiy va reniyning karbonillari va metallorganik birikmalari[52]

Kompleks birikmalar ichida eng ko'p tarqalgani $[M_2(CO)_{10}]$ turdagi hisoblanadi. $[M_2(CO)_{10}]$ turdagi karbonillarni organik erituvchilarda natriy amalagamasi bilan qaytarilsa quyidagi tarkibdagi karbonillar hosil bo'ladi (21.3-rasm): $Na^+[M(CO)_5]^-$, $Na^+_3[MCO)_5]^{3-}$ (M=Mn, Te, Re), ularda metallarning oksidlanish darajasi -1 va -3. $Na^+[M(CO)_5]^-$ birikmani fosfat kislota bilan ishlov berish natijasida qator gidridlar olingan: $H[M(CO)_5]$, $H_3[M_3(CO)_{12}]$(21.4-rasm), $H_4[Re_4(CO)_{12}]$ va bosh. Marganesdan reniyga qarab M-M bog'i mustahkamlanib ko'p yadroli karbonil klasterlar hosil bo'lish imkoniyati oshib boradi.



21.3-rasm. 7-guruh elementlariga tegishli $[M_2(CO)_{10}]$ metall karbonillarining tuzilishi $[M_2(CO)_{10}]$.

21.4-rasm. $H_3[Mn_3(CO)_{12}]$ turdagi metall karbonillarining kislotasi.

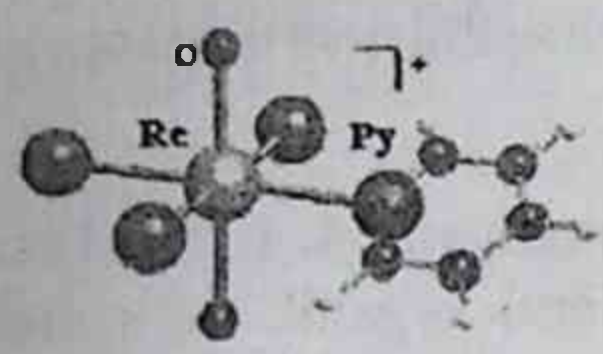
$MnCl_2$ ning C_5H_5Na bilan ta'sirida tetragidrofuranda ferrosen - $[Mn(C_5H_5)_2]$ ning sariq kristalli olingan. Reniy turli komplekslarga juda boy[53]. 21.5-rasmda dioksitetrapiridiniy (V) kompleksi berilgan (V) $[(Re(O)_2(Py)_4]$, bu yerda $Py=C_5H_5N$. Molibdenning kvadrat piramidal kompleksi formulaga ega $[ReNX_4]^-$ bu yerda x=F, Cl, Br (21.5-21.6-rasmlar).

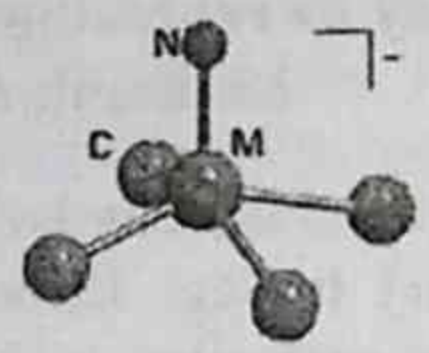
Reniyning trixloridi klasterlardan tarkib topgan $[Re_3Cl_9]$, xlor atomlari hisobiga bo'sh ko'priklar mavjud. Bu birikma uch atomli klasterlar olish uchun boshlang'ich modda. Bu kompleksni xlorid ionlari bilan ta'sirida $[Re_3Cl_9]$ ga aylanadi. Bu birikmadan $[Re_3Cl_9L_3]$ komplekslari olingan, bu yerda L o'rnida alkilfosfinlar turishi mumkin.

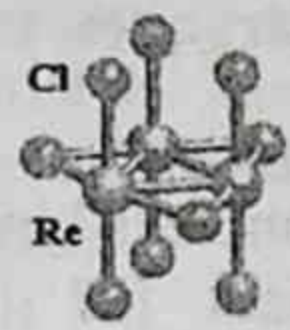
---

[52] Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д.Третьякова.Т.3: Химия переходных металлов.Кн.1: учебник для студ. Высш.учеб.заведений/А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов/.-М.Издательский центр»Академия».2007.-270 с.

[53] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 471.







21.5-rasm. Dioksotetrapiridinoreniy kationing tuzilishi $[(Re(O)_2(Py)_4]^+$, $Py=C_5H_5N$.

21.6-rasm. Reniyning kvadrat piramidal kompleksi $[ReNX_4]^-$ ning tuzilishi, bu yerda x=F, Cl, Br.

21.7-rasm. $[Re_3Cl_9]$ - trixlorid reniyning klasteri.

Tibbiyotdagi ahamiyati. Kaliy permanganat to'q pushti-siyoh rangli eritma hosil qiladigan kristall qattiq modda. Davlat farmakopeyasiga kiritilgan. Odatda, tashqaridan surish uchun va eritmalar holida ishlatish uchun buyuriladi. Dezinfeksiya qiluvchi va kuchli oksidlovchi modda. Farmatsevtik tahlilda temir tuzlari, iodidlar, nitritlar va boshqalarni aniqlash uchun ishlatiladi.

Marganes(II) sulfat va marganes(II) xlorid kamqonlikni davolashda tavsiya etiladi.

Marganes tirik organizmlar uchun zarur bo'lgan hayotiy muhim 10 ta biogen elementlardan biri hisoblanadi. Kishi tanasida 12 mg ($1,6 \cdot 10^{-5}$%) chamasi marganes bor. U asosan suyakda (43%), qolgan qism marganes miya va yumshoq to'qimalarda tarqalgan. Organizmda marganes oqsillar, nuklein kislotalar, ATF va alohida aminokislotalar bilan kompleks hosil qilgan bo'ladi. Arginaza, xoliesteraza, fosfoglukomutaza, privatkarboksilaza kabi qator fermentlar tarkibida marganes bor. Magniy va marganes ionlari nukleaza fermentining aktivligini oshiradi. Marganes ruxning o'rnini olib tarkibida rux tutgan fermentlarning katalitik xossalariga kuchli ta'sir etadi.

Texnitsiyning organizmdagi roli to'g'risida ma'lumotlar yo'q.

21-bobga tegishli savol va masalalar

1. Marganes guruhchasi elementlari va galogenlar elektron konfiguratsiyalarida qanday farq bor? Oksidlanish darajalari nechaga teng bo'lganda bu elementlarning xossalari bir-biriga o'xshash bo'ladi?

2. 7,6 g $FeSO_4$ ni oksidlash uchun neytral sharoitda qancha va kislotali sharoitda qancha kaliy permanganat sarflanadi? (J: 2,63 g; 1,58 g).

3. Tarkibida 87% MnO_2 tutgan 100 kg piroluzit mineralidan, agar reaksiyaning unumiy nazariy hisobning 60% ini tashkil qilsa, necha kg K_2MnO_4 hosil qilish mumkin? (J: 118,2 kg).

4. Marganesning mumkin bo'lgan oksidlari va gidroksidlari formulasini yozing. Ularning kislotali, asosli yoki amfoter xossaga ega ekanligini ko'rsatuvchi reaksiya tenglamalarini yozing.

5. Quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tugallang va tenglashtiring:

a) $Mn(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow Mn(OH)_4$

b) $MnS + O_2 + H_2O \rightarrow Mn(OH)_4 + H_2S$

d) $MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + O_2 + H_2O$

6. Marganes qaysi kislotalar bilan reaksiyaga kirishadi? Reaksiya tenglamalarini yozing.

7. Marganesning oksidlanish darajasi ortishi bilan birikmalarining oksidlovchi-qaytaruvchilik xossalari qanday o'zgaradi? Javobingizni misollar keltirib asoslang.

8. Quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tugallang va tenglashtiring:

a) $MnSO_4 + Br_2 + NaOH \rightarrow Mn(OH)_4 + NaBr + ...$

b) $PbO_2 + MnSO_4 + HNO_3 \rightarrow Pb^{2+} + HMnO_4 + ...$

d) $KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$

e) $KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + ...$

f) $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

g) $MnO_2 + HCl_{(konts)} \rightarrow Cl_2 + ...$

h) $KClO_4 + MnO_2 + K_2CO_3 \rightarrow KCl + K_2MnO_4 + CO_2$

i) $NaMnO_4 + Ba(NO_2)_2 + H_2O \rightarrow ...$

9. $MnSO_4$; $MnCl_2$ tuzlarining gidrolizlanish reaksiyasini yozing.

10. Quyidagi ionli reaksiyalarga mos keluvchi molekular reaksiya tenglamalarini tuzing:

$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$; $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$; $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$; $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$.

11. Quyidagi kompleks birikmalar va kompleks hosil qiluvchining oksidlanish darajasini, elektron konfiguratsiyasini, gibridlanish turini va kompleks birikmaning turini ko'rsating.

$[Au(CN)_2]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[PtCl]^{2-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

14. Quyidagi tuzlar gidrolizlanishining molekular va ionli tenglamalarini tuzing: $FeCl_2$, $FeCl_3$, $NiSO_4$. Qaysi tuz $FeCl_2$ yoki $FeCl_3$ ko'proq gidrolizlanishini asoslang.

22-bob. 8-10-GURUH ELEMENTLARI

22.1 8-10-guruh elementlarining umumiy tavsifi

8-guruh elementlari tarkibiga uchta uchlik elementlari kiradi. Birinchi uchlik temir, kobalt va nikel kirib, ikkinchi uchlik ruteniy, rodiy va palladiy kiradi. Uchinchi uchlik elementlari bo'lsa o'z tarkibiga osmiy, iridiy va platinani oladi. Bulardan **Fe, Co, Ni** temir oilasini, qolganlarini platina metallari deyish mumkin.

Bu guruh elementlarining tashqi qavatida ikkitadan elektron bor. Tashqaridan ikkinchi qavatda esa 5 tadan 10 tagacha elektron bo'lib ularning almashinishda eng ko'pi bilan 8 ta elektron ishtirok etadi. Barcha elementlarning d orbitallari to'lmagan, faqat Pd da d- orbitallari elektronlarga to'lgan hisoblanadi. Pd da elektron qulashi sodir bo'lgan (5s dan elektronlar 4d ga o'tgan). Bu guruhchada gorizontal o'xshashlik nihoyatda kuchli.

Fe $3d^6 4s^2$	Co $3d^7 4s^2$	Ni $3d^8 4s^2$
Re $4d^7 5s^1$ Os $4f^{14} 5d^6 6s^2$	Rh $4d^8 5s^1$ Ir $4f^{14} 5d^7 6s^2$	Pd $4d^{10} 5s^0$ Pt $4f^{14} 5d^9 6s^1$

8-guruh elementlari ichida temir, kobalt va nikelning xossalarida o'xshashlik kuzatiladi. Bu metallarning asosiy kattaliklari 22.1-jadvalda keltirilgan.

Temir oilasi elementlarining asosiy kattaliklari

22.1-jadval

Asosiy kattaliklar	Temir	Kobalt	Nikel
Atom massa	55,847	58,933	58,71
Elektron formulasi	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
Atom radusi, nm	0,126	0,125	0,124
E^{2+}, ion radiusi, nm	0,084	0,078	0,074
E^{3+}, ion radiusi, nm	0,067	0,064	0,062
Suyuql. harorati,°C	1539	1492	1455
Zichligi,g/sm^3	7,87	8,84	8,91
Ionlanish energiyasi $Me \rightarrow Me^{2+}$	7,89	7,87	7,63
Yer po'stlog'ida tarqalishi, %	5,1	$3*10^{-3}$	$8*10^{-3}$

Bu elementlarning 3d-elektronlari yadro bilan ancha mustahkam bog'langan. Shu sababli, bu elementlarning yuqori oksidlanish darajasi-ga ega bo'lgan birikmalari beqarordir. Bu elementlar oksidlari **MeO**, Me_2O_3, gidroksidlari $Me(OH)_2$ va $Me(OH)_3$ formulaga ega. Temiming +3, kobalt va nikelning esa +2 birikmalari barqarorroq.

22.2. Temir birikmalari

Tabiatda uchrashi. Temir qadimdan ma'lum bo'lgan element-lardan biridir. Bu metall to'g'risida ma'lumotlar eramizdan oldingi 2500-3000 yil ilgari uchragan. Temir eng ko'p tarqalgan kimyoviy elementlardan biri hisoblanadi. Uning yer po'stlog'idagi mol ulushdagi miqdori 2% ga boradi. U tuproq, har xil minerallar, gemoglobin, xlorofill tarkibida bo'ladi. Temirni kometalarda, saturn halqasida va quyoshda borligi aniqlangan. Temir erkin holda meteoritlar tarkibida uchraydi.

Temirning eng muhim rudalari. Magnitli temirtosh yoki magnetit Fe_3O_4, bunda temirning miqdori 73 % ga boradi. Qizil temirtosh yoki boshqacha gematit- Fe_2O_3 (60%) va qo'ng'ir temirtosh yoki limonit $Fe_2O_3 *nH_2O$ (60%). Temir shpati yoki $FeCO_3$ -siderit ham ma'lum. Eng ko'p uchraydigan birikma temirli kolchedan yoki pirit FeS_2.Temir gemoglobinning asosiy qismi hisoblanadi.

Fizik xossalari. Kimyoviy toza temir oq kumushsimon metall. U aluminiydan bir oz qattiqroq. Oltin va kumushga nisbatan yumshoq.

Temirni to'rtta allotropik shakl o'zgarishlari ma'lum. Bularga α, β, γ va σ- temirlar kiradi. α temir 769° C gacha , β temir esa 910 °C gacha, γ- temir 1400 °C va σ -(to'rtinchi shakl o'zgarish) 1510 °C gacha mavjud. Agar temir tarkibida **C, Si, Mn** bo'lsa, allotropik shakl o'zgarishlar aralash holida bo'ladi.

Toza temir suyuqlanish harorati 1539°C, lekin 600°C da yumshoq bo'lib qoladi. 1000° C da sim qilib cho'zilishi va bir-biriga ulanishi mumkin.

Olinish usullari. Laboratoriya sharoitida temir uning tuzlari eritmalarini elektroliz qilib olinishi mumkin. Buning uchun temir (II) yoki temir (III) xlorid eritmasi elektroliz qilinadi. Agar elektroliz oddiy sharoitda o'tkazilsa, olingan temir tarkibida ko'p vodorod eriydi. Jarayonni yuqori haroratda olib borib katodda temirni toza qavatini hosil qilish mumkin. Bunda ularni tarkibida vodorod bo'lmaydi.

Temir oksididan vodorod bilan qaytarib:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$$

Havosiz joyda pentakarbonil temirni qizdirish orqali:

$$[Fe(CO)_5] = Fe + 5CO$$

Texnikada temir rudalaridan cho'yan olinadi. Uning suyuqlanish harorati 1100°C. Cho'yan tarkibida 95% temir, 1,7% dan ortiq uglerod hamda oltingugurt, fosfor, kremniy va marganes bo'ladi. Domna jarayonida quyidagi reaksiyalar sodir bo'lib cho'yan hosil bo'ladi:

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

Kimyoviy xossalari. Namlangan havoda temir tez qorayib qoladi. Suvda quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:

$$2Fe + 3/2O_2 + nH_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O$$

$$3Fe + 2O_2 + nH_2O = Fe_3O_4 \cdot nH_2O$$

Kislotalardan vodorodni siqib chiqaradi:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

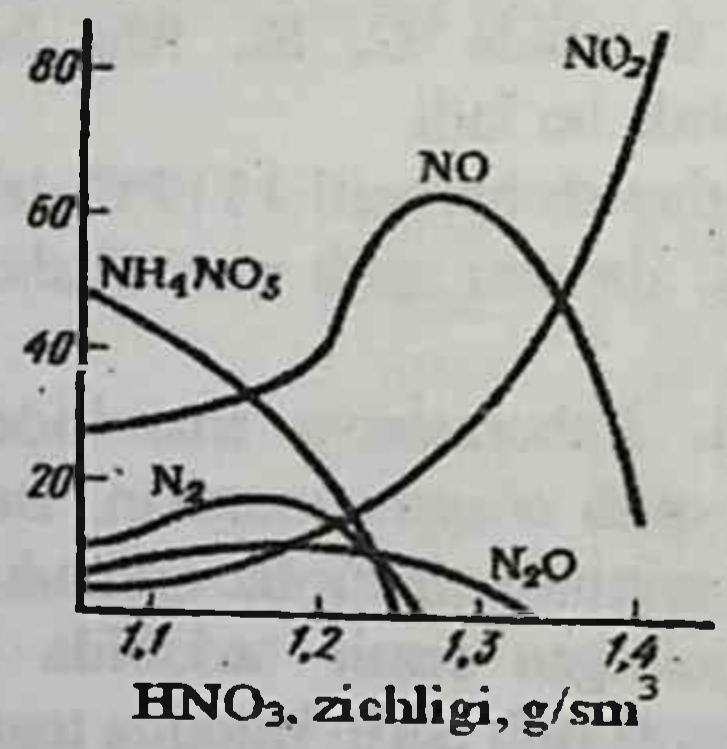
Konsentrlangan sulfat kislota bilan qaynatilganda SO_2 hosil qilishi kuzatiladi:

$$2Fe + 6H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

100 %li konsentrlangan sulfat kislota yuqori konsentratsiyali nitrat kislota temirni passivlashtiradi.

Temir suyultirilgan nitrat kislota bilan **NO, NO_2, N_2 N_2O** yoki juda suyultirilgan bilan **NH_4NO_3** (22.1-rasm) hosil qiladi:

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$



22.1-rasm. Temir bilan qaytarilishda nitrat kislota konsentratsiyasining qaytarilish mahsulotlariga ta'siri.

Xlor ishtirokida temirning (III) birikmalari olinadi:

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$

Oltingugurt bilan sulfidlar hosil bo'ladi:

$$Fe + S = FeS$$

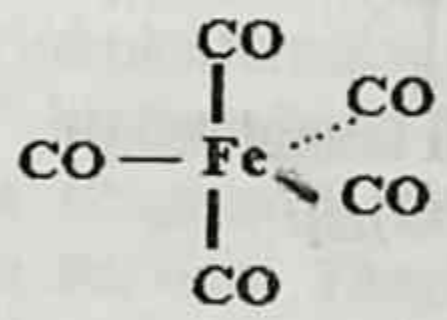
Azot va fosfor temir bilan fosidlar, nitridlar hosil qilib, ular metallarga xos birikmalardir: **Fe_2N, Fe_4N, Fe_3Si , Fe_3P, Fe_2P.**

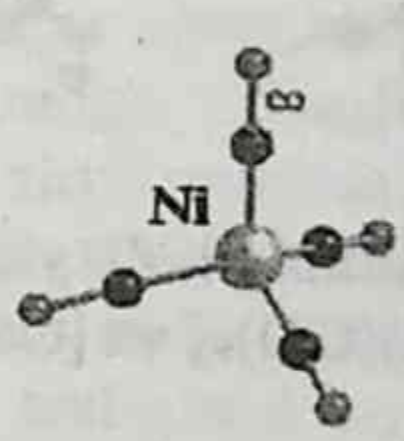
Temir vodorod bilan gidridlar hosil qiladi. Bular quyidagilar **FeH, FeH_2, FeH_3** va **FeH_6** gidridlar hosil bo'ladi.

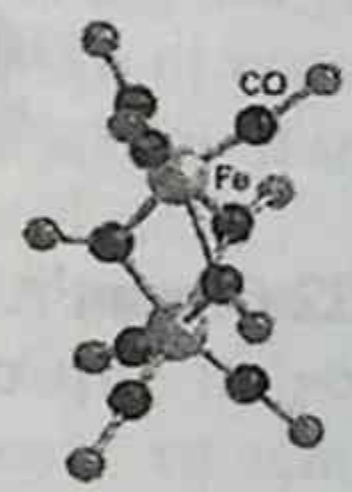
Fe^0 birikmalari. Agar temir kukuni ustidan 150-200 haroratda $1 \cdot 10^4$-$2 \cdot 10^4$ kPa bosimda CO o'tkazilsa, pentakarboniltemir hosil bo'lishi aniqlangan:

$$Fe+5CO=[Fe(CO)_5]$$

Bu birikma uchuvchan sariq rangli suyuqlik (suyuqlanish. -20°C, qayn. harorati 103°C), organik erituvchilarda yaxshi eriydigan, lekin suvda erimaydigan modda. Temirning yana ham murakkab tarkibli karbonillari olingan: **$[Fe_2(CO)_9]$**, suyuql. 100°C. Bu birikma ikki yadroli kompleks hisoblanadi. Temirning nitrozillari **$[Fe(NO)_5]$** ham olingan. Shunga o'xshash birikmalar **Ru, Os, Ni** uchun ham xos hisoblanadi (22.2-22.4- rasm).







22.2-rasm. Pentakarbonil temirning - $[Fe(CO)_5]$ tuzilishi.
22.3-rasm. Tetrakarbonil nikelning - $[Ni(CO)_4]$ tuzilishi.
22.4-rasm. Biyadroli kompleks $[Fe_2(CO)_9]$ ning fazoviy tuzilishi.

Temir va kobaltning tarkibida bir nechta metallar bo'lgan kompleks birikmalari uchraydi. Kobaltning komplekslari $[Co_3(CH)(CO)_9]$ va $[Co_4(CO)_{12}]$ tarkibida uchta va to'rtta kobalt bor. Temirning kompleksi - $[FeC_5H_5)_2]$ o'z tarkibida ikkita siklopentadiyn halqasini ushlaydi, bu yerda C_p=C_5H_5 (22.6-rasm).

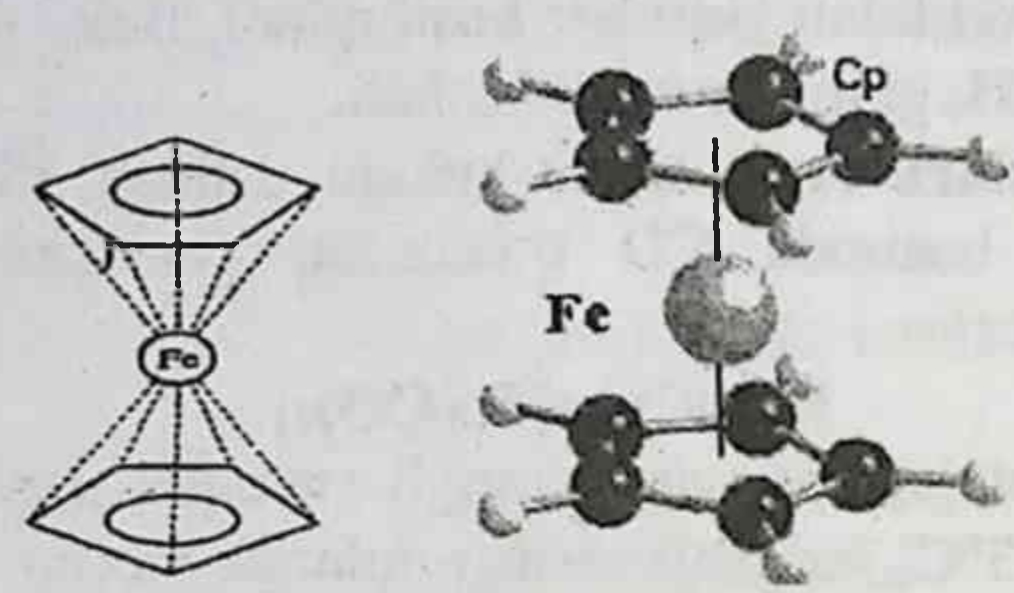
Ferrosen (22.5-rasm) 171°C da suyuqlanadigan, 249°C da qaynaydigan sariq rangli kristall modda. Uning formulasi **$[Fe(C_5H_5)_2]$**, metall atomi o'rtada, ikki chekkasida ikkita **C_5H_5**-siklopentadienil pradikali joylashgan. Ferrosen molekulasining elektronlari soni 18 taga

yetadi. Ularning 8 tasi temirga, 10 tasi C_5H_5 radikaliga tegishli. Bu komplekslar sendvich strukturali komplekslar qatoriga kiradi.

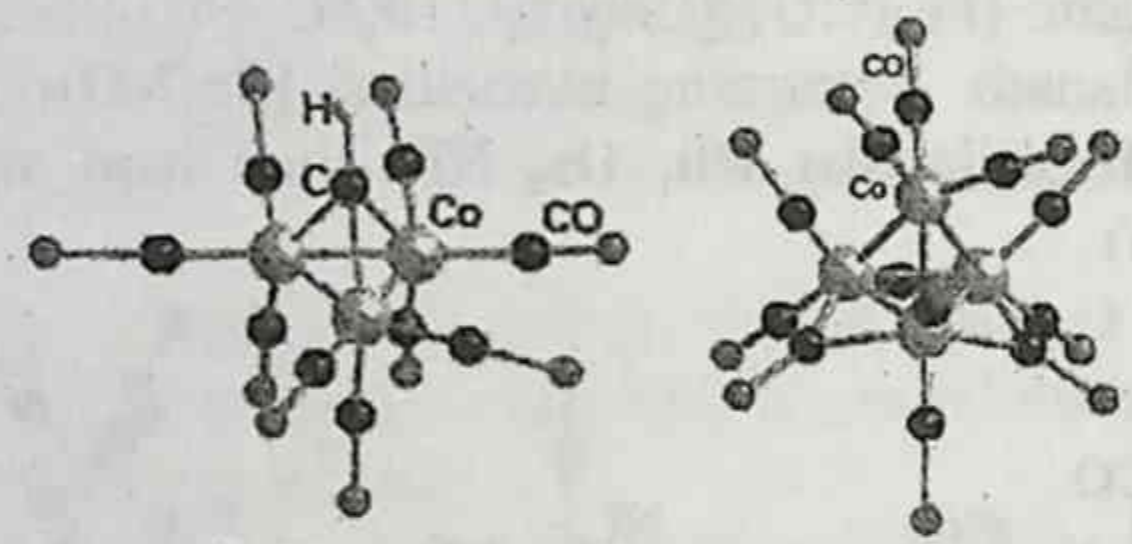
Agar temir (II) xloridga tetragidrofuran eritmasida siklopentadiyn ta'sir ettirilsa, ferrosen hosil bo'ladi:

$$2KOH + 2C_5H_6 + FeCl_2 \rightarrow [Fe(C_5H_5)_2] + 2H_2O + 2KCl$$

Ferrosen sariq kristall va uning tuzlishi 22.5-rasmda berilgan.



22.5-rasm. Ferrosen $[Fe(C_5H_5)_2]$ molekulasining tuzilishi.



22.6-rasm[54]. Kobaltning ko'p yadroli komplekslari $[Co_3(CH)(CO)_9]$ va $[Co_4(CO)_{12}]$.

Fe^{+2} birikmalari. FeO oson oksidlanadigan qoramtir tusli kukun. U temirning birikmalarini parchalab olinadi:

$$FeCO_3 = FeO + CO_2$$

$$FeSiO_3 = FeO + SiO_2$$

Temir (II) gidroksidini olish uchun:

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

$Fe(OH)_2$ och ko'kimtir rangli kukun, u havoda tez qorayadi va oxiri qo'ng'ir rangli temir (III) gidroksidga aylanadi:

$$4Fe(OH)_2\downarrow + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3\downarrow$$

Temir (II) tuzlari oson gidrolizga uchraydi. **NaOH** va qizil qon tuzi Fe^{2+} ionini ochish uchun ishlatiladi:

$$FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 2KCl$$

---

[54] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 565.

Hosil bo'lgan tuz **turnbul ko'ki** deyiladi.

$$2FeSO_4 + 2H_2O = (FeOH)_2SO_4 + H_2SO_4$$

Temir kuporosi $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Temir sulfatni suvli eritmalari qaytaruvchi sifatida ishlatiladi.

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + 8H_2O + K_2SO_4$$

Laboratoriyada Mor tuzi ko'p qo'llaniladi: $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$. Temir (II) deyarli barcha kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Eritmalardan bug'latilganda $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (temir kuporosi), $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $FeBr_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ kabi kristallogidratlar hosil bo'ladi. Eritmada $[Fe(H_2O)_6^{2+}]$ akva kompleks barqaror.

Yomon eriydigan tuzlarga **FeS** - qora rangli, $FeCO_3$ – oq rangli kiradi.

$FeSO_4$ zaharli gazlarni ushlab qolish uchun ishlatiladi. Temirning (II) valentli ko'p tuzlari ma'lum.Fe^{2+} uchun koordinatsion son 6 xarakterli. $[Fe(H_2O)_6^{2+}]$; $[FeF_6]^{4-}$ va boshqa ko'p komplekslar ham ma'lum. Ularning ichida $K_4[Fe(CN)_6]$ sariq qon tuzi ko'p ishlatiladi.

Temirning anion kompleksi-ferratlar beqaror birikmalardir. Ular ko'proq qo'sh tuzlarga o'xshaydi. Masalan, $Me_2[FeCl_4]$, $Me_2[Fe(CNS)_4]$. Suvsiz muhitda va qaytaruvchilar ishtirokida $Fe(OH)_2$ ni konsentrlangan ishqorlarda qaynatib yashil rangli - $Na_4[Fe(OH)_6]$ va $Ba_2[Fe(OH)_6]$ olingan. Gidroksiferratlar (II) suvli muhitda tez buziladi.

Fe^{3+} birikmalari. Temir (III) oksidi Fe_2O_3 (qora qizil rangdan qizilgacha o'zgaradi). Temirli surik, mumiyo, oxra bo'yoq sifatida ishlatilishi ma'lum. Termitli aralashma bu aluminiy va temir (II, III) oksidining aralashmasi, bu aralashma relslarni payvand qilishda, avia-bombalar tayyorlashda ishlatiladi. Bu aralashma portlashidan ko'p energiya chiqadi:

$$8Al + 3Fe_3O_4 = 9Fe + 4Al_2O_3$$

$Fe(OH)_3$ –qizil-jigar rangli, amfoter xossaga ega, lekin ishqorlarda kam eriydi:

$$Fe(OH)_3 + NaOH = NaFeO_2 + 2H_2O$$

Temir (III) oksidi ishqorlarda suyuqlantirilsa ferritlar hosil bo'ladi: $Fe_2O_3 + 2NaOH = 2NaFeO_2 + H_2O$ Temir (III) ga tegishli bo'lgan H_3FeO_3 (ortoferrit) va $HFeO_2$(metaferrit) kislotalarining tuzlari (K_3FeO_3, $KFeO_2$) olingan.

Temir (III) ko'p tuzlar hosil qiladi.

$K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ achchiqtosh deyiladi.

$FeCl_3$ tuzlari oson gidrolizga uchraydi. Soda ishtirokida to'la gidroliz sodir bo'ladi:

$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 6NaCl + 3CO_2\uparrow$$

Fe^{3+} birikmalari oksidlovchi xossasini namoyon etadi:

$$FeCl_3 + 6KI = 2FeI_2 + I_2 + 6KCl$$

$$Mg + Fe_2(SO_4)_3 = MgSO_4 + 2FeSO_4$$

$$2FeCl_3 + 3Na_2S = 2FeS\downarrow + S\downarrow + 6NaCl$$

Tibbiyotda $FeCl_3$ qon to'xtatuvchi modda sifatida ishlatilishi ma'lum. Bu tuz ishqoriy metallar xloridlari bilan qo'sh tuzlar hosil qiladi. $Na[FeCl_4]$, $Na_3[FeCl_6]$. $[Fe(NH_3)_6]Cl_3$ Fe(II)ning ammiakatlaridan ko'ra beqaror.

Yangi olingan $Fe(OH)_3$ konsentrlangan ishqorlarda eriydi va qizil rangli gidrokso komplekslar hosil qiladi:

$$Fe(OH)_3 + 3KOH = K_3[Fe(OH)_6]$$

Muhim birikmalardan FeS_2 pirit hisoblanadi. Pirit ham oksidlovchi va ham qaytaruvchi.

$$FeS_2 + FeS_2 = 2FeS + 2S$$

Bu reaksiya oltingugurt olishda ishlatiladi. Pirit disproporsialanish reaksiyasiga kirishadi:

$$6FeS_2 + 12KOH = 6FeS + 2K_2SO_4 + 4K_2S + 6H_2O$$

906^0C da temir karbidlar hosil qiladi (Fe_3C).

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ akva ioni aslida rangsiz. Lekin temir (III) valentli bitikmalari sariq yoki jigarrangli. Akva kompleks tarkibida gidroliz tufayli gidroksil guruhning paydo bo'lishi ($[FeOH(H_2O)_5]^+$ kationi) shunday rang paydo bo'lishiga sababchi bo'ladi.

Temirning (III) valentli tuzlari: $Na[FeCl_4]$, $Na_3[FeCl_6]$. $[Fe(NH_3)_6]Cl_3$ barqaror birikmalardir. Yangi tayyorlangan konsentrlangan ishqor bilan temir (III) gidroksid ta'sir ettirilganda qizil rangdagi kompleks birikma hosil bo'ladi:

$$Fe(OH)_3 + 3KOH = K_3[Fe(OH)_6]$$

$[Fe(OH)_6]^{3-}$ ioni kuchli ishqoriy mihitda mavjud, lekin eritma suyultirilganda gidrolizlanadi.

Oksoferritlar ancha murakkab tuzilishga ega, ular quyidagi formulaga ega: $Ba_4Fe_9O_{14}(OH)_6$. Ferritlar shpinellarning strukturasini namoyon etadi: $BaFe_2O_4$, $BaFe_4O_7$, $BaFe_{12}O_{19}$ bu birikmalar magnit xossasiga ega va elektronikada ishlatiladi. Ishqoriy metallarning ferritlari silikatlarni eslatadi: $Na_4Fe_{12}O_{20}$, $Na_3Fe_5O_9$, $NaFeO_2$, $Na_4Fe_2O_5$, $Na_{14}Fe_6O_{16}$, Na_3FeO_3, $Na_8Fe_2O_7$, Na_5FeO_4.

Sulfit ionlar mo'l bo'lganida temiming (III) valentli kompleks birikmasi $[Fe(SO_3)_6]^{9-}$ ma'lum .

Sariq qon tuzini xlor bilan ta'sir etganda kaliy geksasianoferrat (III) hosil bo'ladi:

$$2K_4[Fe(CN)_6]+Cl_2=2K_3[Fe(CN)_6]+2KCl$$

Agar kaliy geksasianoferrat (III) qaynatilsa, sariq qon tuzi va kislorod hosil bo'ladi:

$$4K_3[Fe(CN)_6]+4KOH=4K_4[Fe(CN)_6]+2H_2O+O_2$$

Temirning (III) akva ioni rodanidlar ishtirokida qonga o'xshash qizil rangli cho'kma hosil qiladi:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}+SCN^-=[Fe(H_2O)_5SCN]^{2+}+H_2O$$

Agar rodanid ionlari mol bo'lsa, qattiq gidratlar hosil bo'lishi kuzatiladi: $[Fe_2(SCN)_6(H_2O)_4]\cdot 4H_2O$, $[Fe(SCN)_3(H_2O)_3]\cdot 3H_2O$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$.

Temirning oksidlanish darajasi +6 va +8 bo'lgan birikmalari. Ferrat kislotaning (H_2FeO_4) tuzlari ma'lum. Bularga bariy ferrat ($BaFeO_4$) kiradi, bu oksidlovchi.

$$\mathbf{Fe_2O_3+4KOH+3KNO_3=2K_2FeO_4+3KNO_2+2H_2O}$$

$2\,Fe^{+3}-6e=2Fe^{+6}$ 1

$N^{+5}+2\,e=N^{+3}$ 3

K_2FeO_4 kristall modda, qizil rangga ega. Eruvchanligi jihatidan xromatlar va dixromatlarga o'xshash. Ishqoriy metallarning tuzlari eruvchan, bariy va stronsiy tuzlari esa erimaydi.

Temirga tegishli peroksoferrat kislotasining (H_2FeO_5) ham tuzlari ma'lum (K_2FeO_5):

$$\mathbf{Fe_2O_3+5KNO_3+4KOH=2K_2FeO_5+5KNO_2+2H_2O}$$

$$\mathbf{3Fe_2O_3+5KClO_3+12KOH=6K_2FeO_5+5KCl+6H_2O}$$

Temir (III) birikmalariga sariq qon tuzi ta'sir ettirilsa, Berlin zangori cho'kmasi (ko'k bo'yoq) hosil bo'ladi:

$$\mathbf{2Fe_2(SO_4)_3+3K_4[Fe(CN)_6]=Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow+6K_2SO_4}$$

Fe (III) birikmalariga kaliy rodanid ta'sir ettirilsa ham, to'q qizil cho'kma hosil qilib u qonga o'xshash rangga ega:

$$\mathbf{FeCl_3+3KCNS=Fe(CNS)_3\downarrow+3KCl}$$

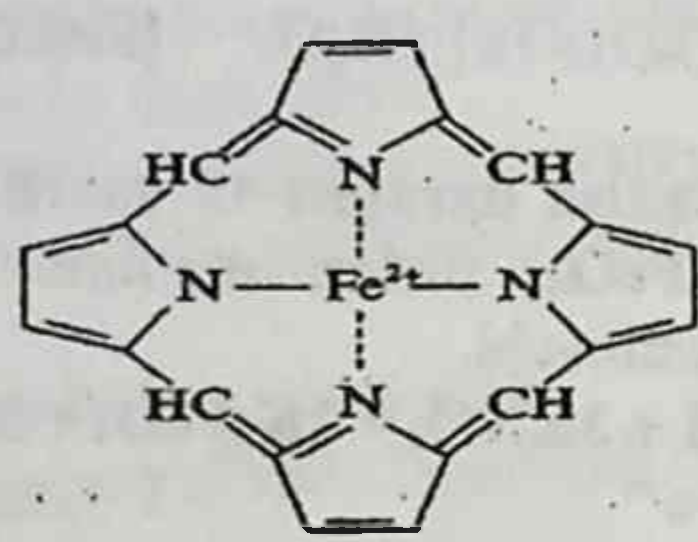
Yuqoridagi ikki reaksiya Fe^{3+} ionlari uchun sifat reaksiya hisoblanadi.

Temirning juda ko'p kompleks birikmalari ma'lum.

Bularga kaliy gesasianoferrat(II) $\mathbf{K_4[Fe(CN)_6]}$, sariq qon tuzi yoki kaliy geksasianoferrat (III) $\mathbf{K_3[Fe(CN)_6]}$ qizil qon tuzi, $\mathbf{[Fe(NH_3)_6]Cl_3}$ geksaammintemir (III) xloridlar misol bo'ladi.

Biologik jarayonlarda tarkibida temir tutgan oqsillar katta ahamiyatga ega. Bularga gemoglobin, mioglobin, sitoxromlar, katalaza va peroksidaza kiradi. Gemoglobin eritrotsitlarning asosiy qismi hisoblanadi. U o'pkadagi to'qimalarga kislorod yetkazib berib, kislorod tashuvchi bo'lib, yana tashqi nafas olishni ham ta'minlaydi. Mioglobin, sitoxrom va katalaza esa hujayralarning nafas olishini ta'minlaydi. Yuqoridagi oqsillarning har biri oqsil qismdan va u bilan bog'langan aktiv markazlardan tashkil topgan.

Aktiv markazlar makrosiklik kompleks birikma gem (22.7-rasm) hisoblanadi (gem yunoncha "gema" qon degani). Bu komplekslarda makrosiklik ligand sifatida tetradentant birikma porfirin ishtirok etadi.



22.7-rasm. Gemoglobinning tuzilishi.

Kompleks markazida temir joylasgan bo'lib, kvadrat uchlarida donor atom azot joylashgan. Umuman kompleks oktaedrik konfiguratsiyaga ega hisoblanadi. Beshinchi orbital esa azot atomi orqali aminokislota (gistidin) bilan bog'langan. Oltinchi orbital bo'sh va u past molekulali ligandlarni bog'lashi mumkin (masalan, O_2, H_2O_2, **CO**, CN^- va boshqalar).

Gemoglobin va unga o'xshash metallokomplekslarning xossalari ba'zi zaharli moddalar, masalan, **CO** (is gazi) va sianidlar ta'sirida keskin o'zgarishi mumkin. Shuning uchun ham havo tarkibiga aralashgan **CO** gemoglobin bilan karbonilgemoglobin hosil qilishi tufayli organlarga kislorod yetib borishi keskin kamayadi. Buning ustiga **CO** ning kompleks hosil qobiliyati kisloroddan ko'ra o'nlab marta yuqori.

Ana shu tufayli havoda juda oz kislorod bo'lsa ham u gipoksiyaga, ya'ni kislorod yetishmasligiga olib keladi. **CO** bilan zaharlanishni oldini olish uchun bemorni tezda toza havoga olib chiqish kerak. Shunda muvozanat oksigemoglobin hosil bo'lishi tarafiga qarab suriladi.

22.3. Kobalt va uning birikmalari

Tabiatda uchrashi. Tabiatda kobalt yaltirog'i - $CoAs_2S_2$ smolatit minerali holida va **CoAs** - millerit holatida uchraydi. Bundan tashqari, **NiAsS**-nikel yaltirog'i holida va NiS- millerit ham uchraydi. **CoO**, Co_2O_3 va Co_3O_4 larni uglerod, uglerod (II) oksidi, aluminiy, kremniy hatto vodorod bilan qaytarib kobalt olinadi.

Kobalt tabiatda birgina izotop holatida uchraydi: $_{27}^{59}Co$ (100%). Kobaltning radiaktiv izotopi $_{27}^{60}Co$ tibbiyotda saraton kasalligiga qarshi kurashda ishlatiladi. Uning yarim yemirilish davri 5,24 yilga teng.

Tashqi ko'rinishi jihatidan temirga o'xshash, yaltiroq, kulrang metall. Kobalt yaxshi cho'ziladi va bolg'alanadi. U temirga qaraganda qattiq va mo'rt. Vodorodni o'ziga oson yutadi. CoH_2 hosil qiladi. Qizdirilganda oson oksidlanib 1000^{0}C da kobalt (II) va (III) oksidini hosil qiladi.

$$2Co + O_2 = 2CoO$$
$$4Co + 3O_2 = 2Co_2O_3$$
$$CoO + Co_2O_3 = Co_3O_4$$

Nam ishtirokida S, Cl, selen, fosfor, mishyak reaksiyaga kirishmaydi.

$$Co + S = CoS \quad Co + Cl_2 = CoCl_2$$

Yuqori haroratda **As($CoAs_2$)** va Si bilan (**Co_2Si** dan **CoSi** gacha) C bilan (**Co_3C**) karbidlar hosil qiladi.

Kobalt mineral kislotalarda yomon eriydi. Kobalt yuqori konsentratsiyali sovuq nitrat kislota bilan passivlashadi. Konsentrlangan nitrat va sulfat kislota, zar suvi kobalt va nikelni (II) valentli holatga o'tkazadi.

Kobalt is gazi bilan ta'sirlashib tetrakarbonilkobalt hosil qiladi:

$$Co + 4CO = [Co(CO)_4]$$

Kobalt asosan issiqqa chidamli va pishiq materiallar olishda ishlatiladi.

Kobalt (II) gidroksidi uning tuzlariga ishqorlar ta'sir ettirilganda hosil bo'ladi:

$$CoCl_2 + 2NaOH = Co(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

ko'k pushti rangli

Qizdirilganda gidroksiddan kobalt oksidi hosil bo'ladi:

$$Co(OH)_2 = CoO + H_2O$$

$Co(OH)_2$ havoda qiyinchilik bilan oksidlanadi. NaClO oksidlanishni tezlashtiradi.

$$2Co(OH)_2 + NaClO + H_2O = 2Co(OH)_3\downarrow + NaCl$$

$Co(OH)_3$ qora tusli asos xossali modda. $Co(OH)_3$ ga kislorod saqlovchi kislotalar qo'shilganda kobalt (III) tuzlari hosil bo'lmaydi, balki kobaltning (II) valentli tuzlari hosil bo'ladi.

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4CoSO_4 + O_2 + 10H_2O$$
$$2Co(OH)_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + 6H_2O + Cl_2$$

Eritmada $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ qizg'ish rangli. Kompleks birikmalar asosida Fisher reaktivi ma'lum:

$$3Co(NO_3)_2 + 4CH_3COOH + 18NaNO_2 =$$
$$= 3Na_3[Co(NO_2)_6] + NO + 4CH_3COONa + 5NaNO_3 + 2H_2O$$

22.4. Nikel va uning birikmalari

Tabiatda uchrashi. Nikel tabiatda kupfernikel **NiAs** va mishyak nikel yaltirog'i holatida uchraydi **NiAsS.**

Nikel yaltiroq oq kumushsimon metall, juda qattiq, magnitga tortiladi. Kobaltga o'xshash olinadi. U juda korroziyaga chidamli. Atmosferada, suvda, kislotalarda va ishqorlarda barqaror. Nikelning kislotalarga munosabati temir va kobaltga o'xshash.

Nikel qotishmalari juda ko'p ishlatiladi. Nixrom 70% Ni va 20% Cr. Nikel konstantin termoparalarda ishlatiladi.

NiO, Ni_2O_3, $Ni(OH)_2$ va $Ni(OH)_3$ ma'lum.

$$NiSO_4 + 2NaOH = Ni(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

Oqish yashil cho'kma

$Ni(OH)_2$ va **$Co(OH)_2$** temir birikmalaridan farq qilib havo kislorodi bilan o'z-o'zidan oksidlanmaydi:

$$2Ni(OH)_2\downarrow + Br_2 + 2NaOH = 2Ni(OH)_3\downarrow + 2NaBr$$

Qora tusli asos

Eritmada $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ to'q yashil rangli ion hosil qiladi. $NiCl_2$ sariq rangli.

Temir oilasi elementlarining tibbiyotdagi ahamiyati. Temir va kobaltning tabiatdagi roli juda muhimdir. Temir barcha o'simlik va hayvon organizmlari uchun zarur element. Odam organizmida temir gemoglobin, jigar, taloq, orqa miya, buyrak, qon plazmalari tarkibida uch-

raydi. Turli to'qimalarda temirning miqdori 4-5 g ga yetadi. O'simliklarda temir nafas olishni ta'minlovchi fermentlar tarkibiga kirib, xlorofill sintezida ishtirok etadi. Temir birikmalari tirik organizmda to'qimalarga kislorod yetkazib berish, oksidlanish-qaytarilish jarayonlariga katalizatorlik qilish, elektron tashish kabi muhim vazifalarni bajaradi.

Gemoglobin va mioglobin to'qimalarning nafas olishini ta'minlaydi. Ular tarkibida temir (II) birikmalari bo'ladi. Gemoglobin ikki vazifani bajaradi: u kislorodni o'pkadan to'qimalarga tashiydi, CO_2 ni bo'lsa to'qimalardan o'pkaga tashiydi. Temirning qolgan birikmalari organizmdagi turli xil oksidlanish-qaytarilish kabi biokimyoviy jarayonlarda ishtirok etadi.

Organizmga temir yetishmasa, kamqonlik kasalligi boshlanadi, odamning madori qurib, o'zini behush sezadi, kayfiyati buziladi. Bunda organizmga qaytarilgan temir beriladi. Masalan feramid. Feramid bu temir hamda nikotin kislotasi amidining kompleks birikmasi bo'lib, bu modda Toshkent farmatsevtika institutida prof. M.A.Azizov rahbarligida institutning markaziy ilmiy tekshirish laboratoriyasida ishlab chiqarilgan va tibbiyotga joriy etilgan.

Bundan tashqari, tibbiyotda $FeCl_3$ qon to'xtatuvchi modda sifatida ham ishlatiladi. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ temir laktati va temir glitseratining ham ishlatilishi ma'lum. Ortiqcha temir yurak-qon tomirlari, jigar va o'pka faoliyatini buzilishiga sabab bo'ladi.

Biotizimlarda kobalt birikmalarining ayniqsa, B_{12} vitaminining ($C_{63}H_{90}{}_{14}PCo$) ahamiyati katta. B_{12} kompleks birikma bo'lib, uning tarkibida kobalt (III) bo'ladi. B_{12} vitamin organizmda o'sish, qon aylanishi, eritrotsitlarning yetilishi, qonning ivishi, uglevod va lipidlar almashinuvini boshqaradi. Odam organizmida bu vitamin yetishmasa, xuruj qiluvchi kamqonlik zo'rayadi, organizmning turli yuqumli kasalliklarga bardoshi susayadi. Hayvon va odam organizmi ichak devoralari B_{12} vitaminini ishlab chiqaradi.

Nikel ham biokimyoviy jarayonlarda qatnashib, fermentlar faoliyatiga ta'sir qiladi. Tarkibida oltingugurt tutgan aminokislotalar sintezini faollashtiradi.

Qolgan 8-guruh elementlari ichida platinaning kompleks birikmalari organizmda oksidlanish jarayonlarini boshqarishda qatnashishi aniqlangan. Tsis holatdagi tuzilishga ega bo'lgan platina (II) va (IV) larning kompleks birikmalari xavfli o'smalarga (saraton) qarshi samarali vositaligi topilgan.

Tibbiyotda anemiyaga qarshi temir, temir (II) sulfat, temir (III) sulfat, temir (II) xlorid, temir (III) oksid, temir (II) laktat va boshqa temir birikmalarini tutgan moddalar dori sifatida keng qo'llaniladi. Masalan: qaytarilgan temir, temir glitserilfosfat, gemostumulin, fitoferrolaktol, ferropleks, konferon, ferumlek, ferrosen, feramid va boshqalar. Anemiyaga qarshi samarali vositalardan biri vitamin B_{12} hisoblanadi. Bu vitamin boshqa kasalliklarda ham samaralidir.

22-bobga tegishli savol va masalalar

1. Temir (III), kobalt (III), nikel (III) gidroksidlarning konsentrlangan xloridi sulfat kislotalari bilan reaksiya tenglamalarini yozing va tenglashtiring.

2. $FeCl_2$ va $FeCl_3$ eritmalariga Na_2CO_3 eritmasini qo'shganda boradigan reaksiya tenglamalarini yozing.

3. Temir (II) sulfatdan qanday qilib temir (III) sulfatni, temir (III) sulfatdan qanday qilib temir (II) sulfatni olsa bo'ladi? Reaksiya tenglamalarini yozing.

4. Quyidagi reaksiya tenglamalarini tugallang va tenglashtiring:

$Fe + HCl_{suyul} \rightarrow$

$Fe + HCl_{konts} \rightarrow$

$Fe + H_2SO_{4\ konts} \rightarrow$

$Fe + H_2SO_{4\ suyuit} \rightarrow$

$Fe + HNO_{3\ konts} \rightarrow$

$Fe + HNO_{3\ suyul} \rightarrow$

5. Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} ionlarining qaytaruvchilik xossalari qanday o'zgaradi? Fe^{3+}, Co^{+}, Ni^{+} ionlarining oksidlovchilik xossalari qanday o'zgaradi?

6. Quyidagi o'zgarishlarni amalga oshirishga yordam beradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing.

a) $FeS_2 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$

b) $FeS_2 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe$.

7. Temir (II) sulfat bilan temir (III) sulfat aralashmasidan 10 g bor. Bu aralashma bilan reaksiyaga kirishishi uchun u kislotali muhitda 1,58 g kaliy permanganat sarflangan. Aralashmaning miqdoriy tarkibini aniqlang. (J: 7,6 g $FeSO_4$; 2,4 g $Fe_2(SO_4)_3$).

8. Ikkita probirkaning birida Mor tuzi va ikkinchisida temir-ammoniyli achchiqtosh bor. Qaysi birida nima borligini qanday bilish mumkin? Javobingizni tegishli reaksiya tenglamalari bilan asoslang.

9. Fe_3O_4 ning grafik tuzilishini yozing. Bu birikmani qaysi kislotaning tuzi deb qarash mumkin?

10. Quyidagi oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarini tugallang va tenglashtiring:

a) $KOH + FeCl_3 + Br_2 \rightarrow K_2FeO_4 + ...$

b) $Fe_2O_3 + KNO_3 + KOH \rightarrow K_2FeO_4 + KNO_2 + ...$

d) $Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3$

e) $FeSO_4 + HNO_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Fe(NO_3)_3 + NO + H_2O$

f) $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

g) $FeSO_4 + Br_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

h) $FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

i) $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

j) $FeCl_3 + KJ \rightarrow$

23-bob. 11-GURUH ELEMENTLARI

23.1. 11-guruh elementlari, ularning birikmalari va xossalari

Mis, kumush, oltin 11-guruh elementlariga kiradi. Ularning tashqi qavatida bittadan elektron bor. Tashqaridan ikkinchi qavatda to'lgan d elektron qavat bor. Bu elementlar ionlanish energiyasining qiymati I guruh s-elementlaridan keskin farq qilib, anchagina yuqoriligi ko'rinib turibdi. Bu elementlarning eng asosiy kattaliklari 23.1-jadvalda keltirilgan.

11-guruh elementlarining eng asosiy kattaliklari

23.1-jadval

Asosiy kattaliklar	Mis	Kumush	Oltin
Atom massa	63,62	107,87	196,97
Elektron formulasi	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
Atom radusi,nm	0,128	0,144	0,144
Ion radiusi, nm	0,098	0,113	0,137
Suyuql. harorati,°C	1083	960,5	1455
Ionlanish energiyasi $M \rightarrow Me^+$	7,726	7,576	9,226
Zichligi,g/sm^3	8,96	10,5	19,3
Yer po'stlog'ida tarqalishi, %	$3,\cdot 10^{-3}$	$6\cdot 10^{-6}$	$4\cdot 10^{-7}$

Bu elementlar qiyin oksidlanuvchi elementlar hisoblanadi. Bu metallar vodorod ionlari va kislorod bilan oksidlanmaydi. Ular shuning uchun yarim nodir yoki nodir metallar qatoriga kiradi.

Mis va kumush konsentrlangan nitrat va sulfat kislota bilan 160°Cdan yuqori oksidlanadi.

$$3Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Suyul.

$$Cu + 4\,HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2\,NO_2 + 2\,H_2O$$

$$Cu + 2\,H_2SO_4 = Cu\,SO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

Mis ammiakning suvdagi eritmasida ham kislorod ishtirokida eriydi:

$$4Cu + 8NH_3 + O_2 + 2H_2O = 4[Cu(NH_3)_2]OH$$

Mis, kumush va oltin ishqorlar ta'siriga chidamli , lekin sianidlarda yaxshi eriydi:

$$4\,Au + O_2 + 8KCN + 2H_2O = 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$$

Oltin nitrat, sulfat kislotalar bilan oksidlanmaydi. Unga zar suvi ta'sir etadi:

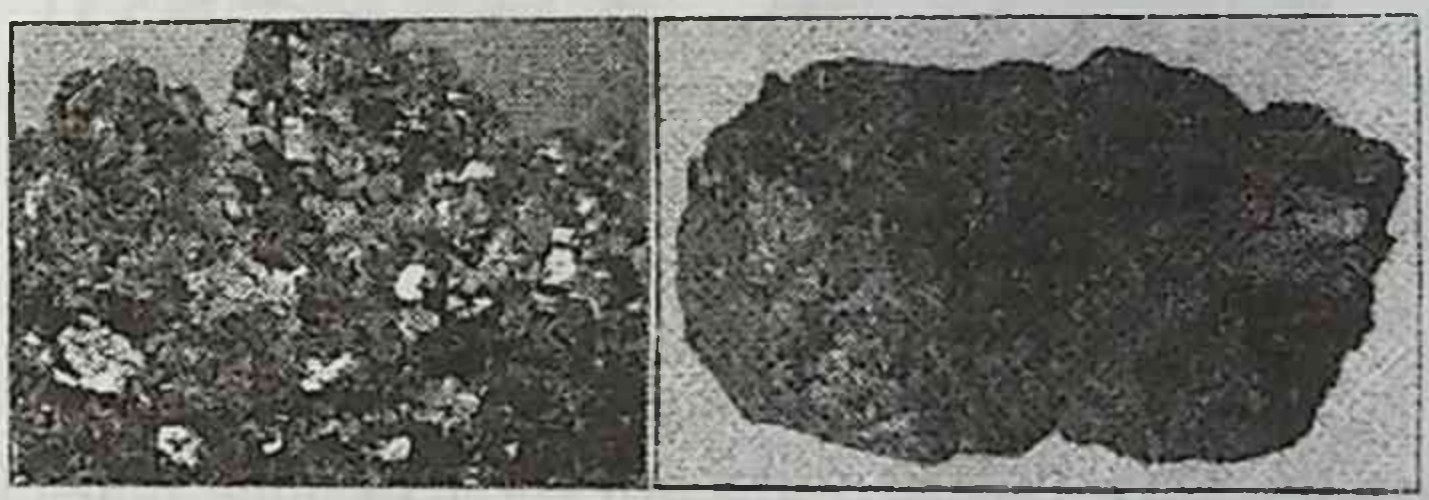
$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

Yana oltin selenat kislotasida ham eriydi:

$$2\,Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O$$

23.2. Mis

Tabiatda uchrashi. Tabiatda oz miqdorda tug'ma mis uchraydi. Birikma holdagi Cu_2O kuprit (23.1-rasm), Cu_2S mis yaltirog'i, $CuFeS_2$ misli kolchedani yoki xalkopirit (23.2-rasm), **CuO**-tenerit minerali, shuningdek malaxit $(CuOH)_2CO_3$ ma'lum(23.3-rasm). Kumush sulfidlar holatida qo'rg'oshin, rux, kadmiy bilan birga uchraydi. Mis, kumush va oltin tabiatda erkin metallar holatida ham uchraydi.



23.1-rasm. Kupritning ko'rinishi.
23.2-rasm. Mis kolchedani yoki xalkopirit.

Mis elementi tabiatda ikki xil izotop holida uchraydi: $_{29}^{63}Cu$ (69,1%) va $_{29}^{65}Cu$ (30,9%). $_{29}^{64}Cu$ radioaktiv izotopining yarim yemirilish davri 12,8 soat.

Fizik xossalari: pushti qizil rangli, yumshoq, yuqori issiqlik va elektr o'tkazuvchanlikka ega. Suyuql. harorati 1083°C.

Kimyoviy xossalari: Mis havoning miqdoriga qarab Cu_2O va **CuO** kabi oksidlar hosil qiladi. Cu_2O qizil rangli, beqaror birikma:

$$4Cu + O_2 = 2\,Cu_2\,O\;2\,Cu + O_2 = 2CuO$$

Mis galogenlar bilan ham odatdagi sharoitda oksidlanadi:

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2$$

Yuqori haroratda **NO** misni Cu_2O ga NO_2 bo'lsa CuO ga oksidlaydi.

$$4\,Cu + 2\,NO = 2\,Cu_2O + N_2$$
$$4\,Cu + 2\,NO_2 = 4\,CuO + N_2$$

Azot va uglerod mis bilan ta'sir etmaydi. Misni kislorod, suv bug'i va karbonat angidrid ta'sirida malaxitga aylanadi (20.3-rasm).

$$2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 = (CuOH)_2CO_3$$

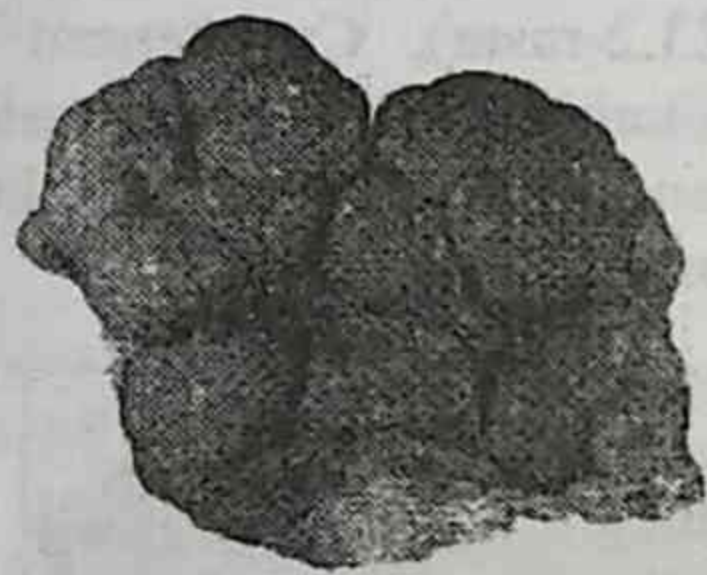
Sianid ionlari ishtirokida mis oson oksidlanib sianidli komplekslar hosil qiladi.

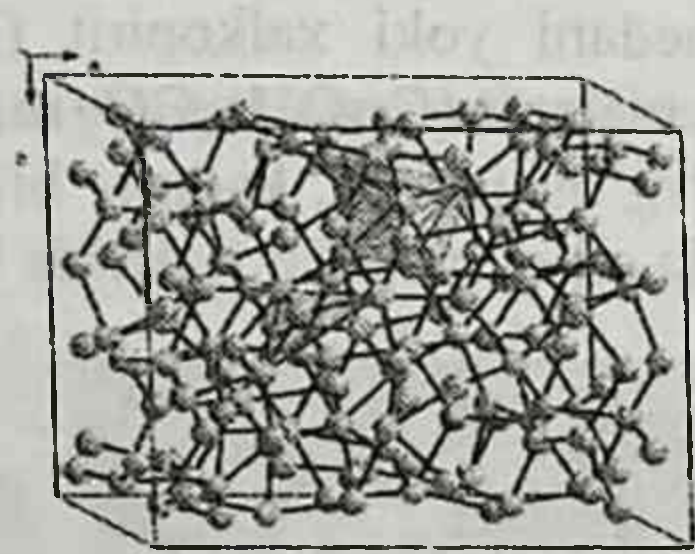
$$4Cu + O_2 + 2H_2O + 8\,KCN = 4\,K[Cu\,(CN)_2] + 4KOH$$

Yuqori haroratda mis gaz holdagi HCl bilan ta'sirlanadi.

$$2Cu + 2HCl(g) = 2\,CuCl + H_2$$

Odatdagi sharoitda reaksiya chapga surilgan yuqori haroratda o'ngga suriladi. Mis va uning birikmalari **kuchli zahar** hisoblanadi.





23.3-rasm. Malaxit kristallari.
23.4-rasm. Cu_2S kristallining tuzilishi.

Olinish usullari: Dastlab rudalarni yoqib oksidlar olinadi:

$$2CuS + 3O_2 = 2\,CuO + 2\,SO_2$$

Suyuqlantirish pechlarda olib borilib unga koks qo'shiladi:

$$C + 2CuO + FeS + SiO_2 = Cu_2S + FeSiO_3 + CO$$

Kuydirish: $2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2$

Qaytarish: $2\,Cu_2O + Cu_2S = 6\,Cu + SO_2$

Cu_2S kristallarining tuzilishi 23.4-rasmda ko'rsatilgan.

Olingan misning tozaligi 95-98% ga yetadi. Toza mis olish uchun mis sulfati misli anod elektrodi ishtirokida elektroliz qilinadi.

Texnikada ishlatilishi. Mis asosida ko'pdan ko'p asbob va uskunalar tayyorlanadi. Tunuka holdagi mis bilan kemalar o'raladi. Misdan ko'p qotishmalar tayyorlanadi. Masalan, bronza – mis 90%, qalay – 10% ; latun – mis 60 % , rux-40%; melxior - mis - 68%, Ni-30%, Mn-1%, temir-1%; pul tayyorlaydigan chaqalar- Cu 95%, aluminiy-5%.

23.3. Misning birikmalari

Cu $^{+1}$ bo'lgan birikmalari. Mis (1) oksidi **Cu_2O** – qizil kristall modda. Amfoter oksid, lekin natriy gidroksidda qiyin eriydi. Galogenovodorodlarda ham qiyin eriydi. Suyultirilgan eritmalarda rangsiz eritmalar hosil bo'ladi. Agar kislota tarkibida suv ko'p bo'lsa, oq cho'kma hosil bo'ladi.

$$Cu_2O + 4HCl = 2H[CuCl_2] + H_2O$$

$$Cu_2O + 2HCl = 2\,CuCl + H_2O$$

Mis (1) oksidi ammiakda ham oson eriydi. Bunda ammiakli komplekslar hosil bo'ladi:

$$Cu_2O + 4NH_4OH = 2[Cu(NH_3)_2]OH + 3H_2O$$

Mis (1) gidroksid (sariq rangli) beqaror, u parchalanib qizil rangli mis(I) oksid hosil qiladi:

$$2CuOH = Cu_2O + H_2O$$

Galogenlar bilan **CuCl, CuF** hosil qiladi. Bu birikma yuqori konsentratsiyali kislotalarda eriydi.

$$CuCl + HCl = H[CuCl_2]$$

Mis (I) uchun $[Cu(NH_3)_2]^+$ turdagi ammiakatlar xos. Shu tufayli ko'p mis (I) birikmalari ammiak eritmasida yaxshi eriydi.

Cu (II) xlorid qizdirilgan **Cu** metalli bilan ta'sir etganda **CuCl** hosil bo'lishi kuzatilgan:

$$CuCl_2 + Cu = 2CuCl$$

Agar mis(II) sulfatiga kaliy yodid ta'sir ettirilsa, mis (I) yodid olinadi:

$$2KI + 2CuSO_4 + 2\,KI = 2\,K_2SO_4 + I_2 + 2\,CuI$$

CuI – oq cho'kma **Cu_2S** dan mis olishda ishlatiladi. Uni kristallari tuzilishi 23.4-rasmda berilgan. Cu(I)ning kompleks birikmalari anchaginа barqaror. Ularning beqarorlik doimiyligi 23.2-jadvalda keltirilgan.

Mis(I)ning ba'zi komplekslarining beqarorlik doimiyligi

23.2-jadval

Kompleks birikma	$[CuCl_2]^-$	$[CuBr_2]^-$	$[CuI_2]^-$
$K_{beqarorlik}$	$2{,}9 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$
Kompleks birikma	$[Cu(CN)_2]^-$	$[Ag(CN)_2]^-$	$[Au(CN)_2]^-$
$K_{beqarorlik}$	$1 \cdot 10^{-16}$	$8 \cdot 10^{-22}$	$5 \cdot 10^{-39}$

Cu^{+2} birikmalari. Mis (II) oksid, **qora rangli** amorf modda. Gazlarni adsorbsiya qila oladi. Mis (II)oksidi misning kislorod bilan ta'siridan olinadi.

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$

Yuqori haroratda u parchalanib mis (I) oksidini hosil qiladi:

$$4CuO = 2Cu_2O + O_2$$

Mis(II) oksidni vodorod bilan qaytarilsa misga aylanadi:

$$H_2 + CuO = Cu + H_2O$$

CuO konsentrlangan ishqorlarda eriydi, lekin kislotalarda oson eriydi:

$$CuO + 2NaOH = Na_2CuO_2 + H_2O$$
$$CuO + 2\,HCl = CuCl_2 + H_2O$$

Mis (II) oksidini quyidagi usullarda ham olish mumkin:

$$CuCO_3 = CuO + CO_2$$
$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

Mis(II) gidroksid ammiak eritmasida oson erib ammiakatlar hosil qiladi:

$$Cu(OH)_2 + 4\,NH_4OH = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4\,H_2O$$

Bu reaksiyada ko'k rangli tetraaminmis (II) gidroksid olish mumkin.

Mis (II) gidroksidi mis sulfatga ishqorlar ta'sir ettirib olinadi.

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

Misning (II) birikmalari ko'pdan ko'p kompleks birikmalar hosil qiladi:

$$CuCl_2 + 4\,NH_3 = [Cu(NH_3)_4]\,Cl_2$$

Agar yangi olingan $Cu(OH)_2$ ga konsentrlangan ishqorlar qo'shilsa, ko'k rangli gidroksikupratlar hosil bo'ladi:

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$$

Hosil bo'lgan gidroksikupratlar oson parchalanadi va beqarordir. Mis(II) galogenidlari kislotalar eritmalarida galogen kupratlar hosil qiladi:

$$CuCl_2 + HCl = H[CuCl_3] \quad CuCl_2 + 2HCl = H_2[CuCl_4]$$

Mis(II)ning sianidlari va rodanidlari beqaror, lekin sianidli komplekslar ancha barqaror hisoblanadi:

$$CuSO_4 + 2KCN = Cu(CN)_2\downarrow + K_2SO_4$$
$$2Cu(CN)_2 = 2CuCN + (CN)_2$$
$$Cu(CN)_2 + 2KCN = K_2[Cu(CN)_4]$$

Kaliy tetratsianokuprat ancha barqaror kompleks hisoblanadi.

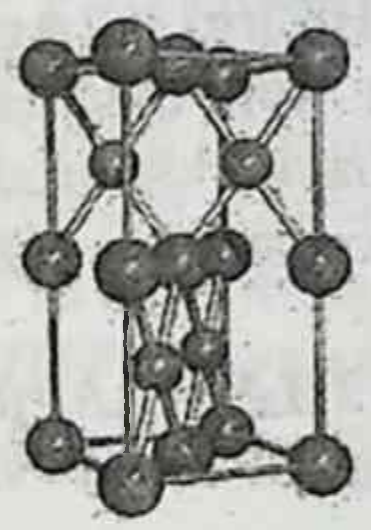
Mis (II)sulfat $CuSO_4$ suvsiz holatda oq kukun. Suvdagi eritmalar ko'kish-havo rangli. Bunday rang eritmadagi $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ borligini ko'rsatadi. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ mis kuporosi deyiladi.

Mis (II)nitrati – $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ misning nitrat kislota bilan ta'siridan olinadi. Qizdirilsa, suvini yo'qotib parchalanadi va azot(IV) oksid va kislorod hosil qiladi:

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

Mis (II) atsetati – $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$- mis yoki uni oksidini sirka kislotada erishidan hosil bo'ladi.

Mis (II) xlorid to'q ko'k rangli kristallar (23.5-rasm) hosil qiladi. Hajmi markazlashgan kub kristall panjara, koordinatsiya(4,8). Bu holat fluorit strukturasiga o'xshash. $CuCl_2$ suyultirilgan eritmalar yashil rangga, konsentrlangan eritmalari tim ko'k rangga ega.



23.5-rasm. $CuCl_2$ kristallarining tuzilishi.

Misning oksidlanish darajasi +3 bo'lgan birikmalari. Tarkibida ftor tutgan birikmalar olingan: **$K_3[CuF_6]$.**

Mis (II) gidroksidini ishqoriy muhitda oksidlab **$NaCuO_2$** olish mumkin:

$$2Cu(OH)_2 + NaClO + 2NaOH = 2NaCuO_2 + NaCl + 3H_2O$$

Undan mis (III) oksidi - **Cu_2O_3** olingan. Uning birikmalari beqaror. Bu birikma kuchli oksilovchi:

$$6\ HCl + Cu_2O_3 = Cl_2 + 2\ CuCl_2 + 3\ H_2O$$

Reaksiya natijasida xlor va misning(II) tuzlari hosil bo'ladi.

23.4. Kumush va uning birikmalari

Tabiatda uchrashi. Tabiatda kumush juda kam tug'ma holda uchraydi. Ko'p birikmalar mishyak yoki surma bilan birga topiladi. Masalan, kumush tiosurmanit **Ag_3SbS_3**. **Ag_3AsS_3** kumush tioarsenit. Kumush yaltirog'i **Ag_2S va AgCl, AgBr, AgCl** lar ham tabiatda uchraydi.

Kumush tabiatda ikki xil izotop $_{47}^{107}Ag$ (51,35%) va $_{47}^{109}Ag$ (48,65%) holatida tarqalgan. Uning radioaktiv izotopi $_{47}^{110}Ag$ bo'lib yarim yemirilish davri 253 kun.

Fizik xossalari. Kumush oq yaltiroq metall. Yuqori qovushqoqlikka ega. Undan ingichka sim tayyorlasa bo'ladi. Yuqori issiq va elektr o'tkazuvchanlikka ega. Bu guruh ichida kumushning elektr o'tkazuvchanligi eng yuqori. Simob bilan amalgamalar hosil qiladi.

$$Ag_3Hg_3,\ Ag_3Hg_2,\ Ag_3Hg_4$$

Kimyoviy xossalari. Kumush kislorod, vodorod va kislotalar bilan oksidlanmaydi. Ozon bilan oksidlanadi. Nitrat va konsentrlangan sulfat kislota bilan yuqori haroratda oksidlanadi.

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Gaz holatidagi HCl bilan yuqori haroratda reaksiyaga kirishadi.

$$2Ag + 2HCl(g) = 2AgCl + H_2$$

Kumush galogenlar bilan qiyin oksidlanadi. **Nam havoda** kumush vodorod sulfid ishtirokida havo kislorodi bilan oson oksidlanadi. Kumushdan yasalgan taqinchoqlarning **qorayib qolishini sababi** ana shundadir.

$$4Ag + O_2 + 2H_2S = 2Ag_2S + 2H_2O$$

Kaliy sianid ishtirokida kislorod va vodorod peroksidi ham kumushni oson oksidlaydi.

$$2Ag + H_2O_2 + 4KCN = 2K|Ag(CN)_2| + 2KOH$$

$$2H_2O + 4Ag + O_2 + 8KCN = 4K|Ag(CN)_2| + 4KOH$$

Kumushning olinish usullari: 1. Sianid usuli:

$$AgCl + 2KCN = K|Ag(CN)_2| + KCl$$

$$Ag_2S + 4KCN = 2K|Ag(CN)_2| + K_2S$$

$$Zn + 2K|Ag(CN)_2 = 2Ag + K_2|Zn(CN)_4|.$$

2.Amalgamalarni parchalab olinadi:

$$Ag_3Hg = 3Ag + Hg$$

Kumush idishlar, asboblar, taqinchoqlar, jarrohlik uskunalari tayyorlashda ishlatiladi. Taqinchoqlar tayyorlashda tamg'a (proba) qo'yiladi. Kumush tamg'asi 800-875 orasida bo'ladi. Bu 1000 tarkibiy qismdan 800-875 qism kumush, qolganlari qo'shimchalar ekanligini ko'rsatadi. Ko'p miqdorda kumush birikmalari fotografiya maqsadlari uchun sarflanadi.

Ag^{+1} birikmalari. Kumushning oksidlanish darajasi +1 bo'lgan birikmalari ko'p uchraydi. Lekin +2 va +3 birikmalari ham bor. Kumush II va III valentligi birikmalari juda beqaror, faqat kompleks birikmalar holida mavjud.

Ag_2O qora qo'ng'ir rangli kristall modda

$$2Ag_2O = 4\ Ag + O_2$$

$$H_2 + Ag_2O = H_2O + 2Ag$$

$$H_2O_2 + Ag_2O = O_2 + 2\ Ag + H_2O$$

Bu reaksiyalarda kumush oksidi oksidlovchi. Kumush (I) oksidi ammiakda yaxshi eriydi:

$$Ag_2O+4NH_4OH=2[Ag(NH_3)_2]OH+3H_2O$$

Bu reaksiyalarda kompleks asoslar hosil bo'ladi.

AgOH beqaror birikma bo'lib, kumush nitratga ishqorlar ta'sir qilib olinadi: $2AgNO_3 + 2NaOH = 2AgOH\downarrow + 2NaNO_3$

$$2\ AgOH\downarrow = Ag_2O + H_2O$$

Kumushning galidlari kumush ftoriddan boshqasi yomon eriydi:

$$HF + AgF = H[AgF_2]$$

$$3HF+AgF= H_3[AgF_4]$$

Kumush oksidi HF da eriydi va eruvchan tuz AgF ni hosil qiladi:

$$Ag_2O + 2HF = 2\ AgF + H_2O$$

AgF ni $AgCO_3$ ga HF ta'sir etib ham olish mumkin:

$$Ag_2CO_3+2HF=2AgF+H_2O+CO_2$$

$AgF{\cdot}2H_2O$ yoki $AgF{\cdot}4H_2O$ rangsiz kristallar hosil qilishi kuzatilgan.

AgCl ammiak bilan oson komplekslar hosil qiladi.

$$[Ag(NH_3)]\ Cl,\ Na_3[Ag(S_2O_3)_2]\ Na[Ag(CN)_2]$$

Ag^+ ioni kuchsiz kislotali muhitda kuchli oksidlovchi.

$$Zn + 2AgNO_3 = 2Ag + Zn(NO_3)_2$$

Kumush xloridi $AgNO_3$ ga xlorid kislota tuzlari ta'siridan olinadi:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

Kumush xlorid fotoqog'ozlarda ishlatiladi.

$$2AgCl = 2Ag + Cl_2$$

Kumush bromid fotoplyonkada ishlatiladi

$$2AgBr = 2\ Ag + Br_2$$

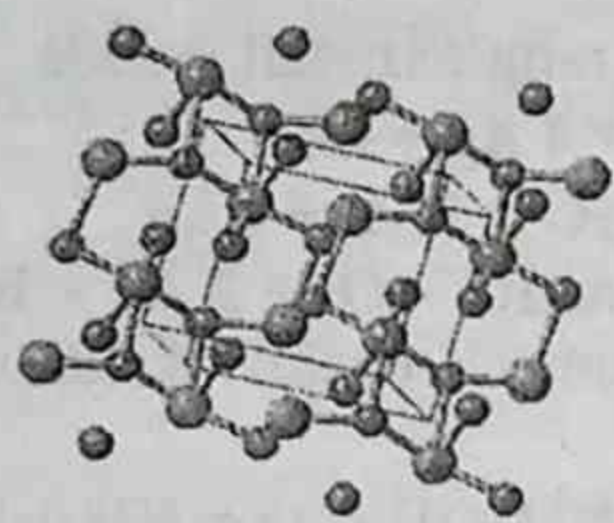
Kumush galidlari fiksaj ta'sirida eriydigan galogenidlar hosil qilib plyonka va qog'ozdan nur ta'sirida o'zgarishga uchramagan galidlar qavatini yo'qotadi:

$$AgG+2Na_2S_2O_3=Na_3[Ag(S_2O_3)_2]+NaG$$

AgJ birikmasi kompleks hosil qilmaydi. Ag_2S kumushning eng yomon eriydigan tuzi. U quyidagicha olinadi:

$$2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S\downarrow + 2HNO_3$$

Kumush turi. $2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S\downarrow + 2HNO_3$



23.6-rasm. Ag_2S kristallarining tuzilishi.

Kumush nitrat suvda yaxshi eriydi va gidrolizga uchramaydi.

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2\ H_2O$$

Kumush birikmalari fotoqog'oz, fotoplyonkalar tayyorlashda, tibbiytda dezinfeksiya qiluvchi modda sifatida ishlatiladi. Ag^+ ionlari tibbiyotda bakteriyalar o'sishini to'xtatish uchun qo'llaniladi.

Bir og'irlik hissa **$AgNO_3$** bilan ikki og'irlik hissa **KNO_3** eritmasi liyapis deb ataladi va tibbiyotda ishlatiladi.

Ag^{+2} birikmalari. Kumushning oksidlanish darajasi +2 bo'lgan bir necha birikmasi bor. Bularga **AgO** va **AgF_2** misol bo'ladi. **AgO** kumush (I) oksididan ozon ta'sirida olinadi.

$$Ag_2O + O_3 = 2\ AgO + O_2$$

$$Ag + F_2 = AgF_2$$

Ag^{+3} birikmalari. Oksidlanish darajasi +3 bo'lgan faqat birgina birikma ma'lum, u ham bo'lsa sariq rangli **$K[AgF_4]$**.

23.5. Oltin va uning birikmalari

Tabiatda uchrashi. Nodir metall tabiatda tug'ma holda uchraydi. Tellur bilan birikmasi bor. **$AuAgTe_4$ - silvanit** deyiladi. **Klaverit** tarkibi **Au_2Te** dan iborat.

Fizik xossalari: sariq rangli yaltiroq metall. Oltin plastikligi eng yuqori bo'lgan metall. Undan qalinligi 0,0002 mm bo'lgan zarqog'oz tayyorlash yoki 1 g oltindan uzunligi 3 km bo'lgan ip tayyorlash mumkin.

Tabiatda oltinning izotopi faqat $_{79}^{197}Au$ (100%) holatida uchraydi. Oltinning radiaktiv izotopi $_{79}^{198}Au$ uning yarim yemirilish davri 2,7 kun. Bu izotop radioaktiv indikator sifatida ishlatiladi.

Kimyoviy xossalari. Oltin suv, kislotalar, kislorod, nitrat kislota, sulfat kislota ta'sirida oksidlanmaydi. Oltin galogenlar bilan odatdagi sharoitda juda oz ta'sirlashadi, lekin ftor bilan 300-400°C ta'sirlashadi. Xlorning suvdagi eritmasi uni oson oksidlaydi:

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3$$

Bu reaksiya xlor ioni ishtirokida tezlashadi. Bunda suvda eruvchan $H[AuCl_4]$ kompleksi hosil bo'ladi.

Oltin sianid ionlari ishtirokida tez oksidlanadi:

$$4Au + O_2 + 8KCN + 2H_2O = 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$$

Oltin zar suvida eriydi.

$$3HCl + HNO_3 + Au = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

Olinishi. Oltin rudalarni yuvish orqali olinadi. Yoki uning simob bilan amalgamasini parchalash orqali olinishi mumkin.

Hozirgi kunda oltin olishning sianidli usul bor. Bu usulga ko'ra ruda kaliy sianid yoki natriy sianid bilan yuviladi.

$$O_2 + 8KCN + 4Au + 2H_2O = 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$$

Eritmadan oltin boshqa biror metall (Zn,Fe) bilan ajratib olinadi:

$$2K[Au(CN)_2] + Zn = K_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

Ishlatilishi. Dunyoda ishlab chiqaziladigan oltinning ko'p miqdori davlat omborlarida valuta zaxirasi sifatida saqlanadi. Oltin asosan taqinchoqlar tayyorlash uchun ketadi. 1000 qism qotishmaga nisbatan oltinning massasi ko'rsatiladi. Bu yerda tamg'a bor. 750, 583, 500 va 375 tamg'a qo'yiladi, ko'rsatilgani oltin qolgani qo'shimchalar. Shu paytgacha topilgan tug'ma oltinning eng katta miqdori 112 kg bo'lib, Janubiy Afrika respublikasidan kavlab olingan.

1800-yil dunyo bo'yicha 18 t , 1900 -y. 400 t, 1970- y. 1500 t oltin (sobiq SSSR hisobga olinmagan) ishlab chiqazilgan.

Au^{+1} birikmalari. Oltinning hamma birikmalari termik beqaror. Au_2O, Au_2S erimaydigan birikmalar Au^{+3} birikmalari ancha barqaror. Oltinning xlor bilan reaksiyasi 150-300°C oralig'ida ketadi. Pastroq haroratda (150°C) $AuCl_3$, yuqori haroratda (300°C) AuCl hosil bo'lishi kuzatilgan.

AuCl och sariq rangli kukun modda oson parchalanadi:

$$2AuCl \rightarrow 2Au + Cl_2$$

$$AuCl + KCl = K[AuCl_2]$$

Kaliy dibromoauratga kuchli ishqorlar ta'sir etilganda oltin(I) gidroksidi hosil bo'ladi:

$$2K[Au(Br)_2] + 2KOH = 2AuOH\downarrow + 4KBr$$

AuOH beqaror birikma, u oson parchalanadi:

$$2AuOH = Au_2O + H_2O$$

Au_2O qizdirilsa parchalanadi:

$$2Au_2O = 4Au + O_2$$

Unga vodorod ta'sir ettirilsa oltin hosil bo'ladi:

$$H_2 + Au_2O = H_2O + 2Au$$

Au_2O disproporsialanish reaksiyasiga uchraydi:

$$2Au_2O + Au_2O = Au_2O_3 + 4Au.$$

AuBr, AuJ, Au_2S - qora modda. AuCN – jigarrangli.

Au+3 birikmalari. Oltinning (III) valentli birikmalaridan Au_2O_3 –qora qo'ng'ir kristall modda bo'lib qizdirilganda oltin va kislorodga parchalanadi:

$$2Au_2O_3 \rightarrow 4Au + 3O_2$$

Oltin birikmalaridan eng ko'p ishlatiladigani $AuCl_3$ ni olish uchun kukun holatdagi oltinga 200°C haroratda mo'l xlor ta'sir ettiriladi:

$$2Au+3Cl_2=2AuCl_3$$

Hosil bo'lgan modda qizil rangli. $AuCl_3$ ni suv bilan ta'siridan kompleks anion hosil bo'lishi ma'lum:

$$H_2O+AuCl_3=H_2[OAuCl_3]$$

Bu yerda qizil jigarrangli akva kislotalar hosil bo'ladi. Oltin kislotasi ($H[AuCl_4]$) oltinni xlor bilan to'yintirilgan xlorid kislotada erishidan hosil bo'lgan birikmasi hisoblanadi:

$$2Au+3Cl_2+2HCl=2H[AuCl_4]$$

Bu birikma eritma bug'latilganda $H[AuCl_4]\cdot 4H_2O$ holida ajralib chiqadi. Shu kislota tuzlaridan sariq rangli natriy tetraxloroaurat "oltin tuz" nomi bilan mashur. Bu tuz ham kristallogidrat holatida uchraydi- $Na[AuCl_4]\cdot 2H_2O$.

$AuBr_3$ qora qo'ng'ir rangli modda, Au_2S_3 qora rangli modda hisoblanadi.

$Au(OH)_3$ qizil-jigarrangli kristall birikma. Uning kislotali xossalari kuchliroq amfoter gidroksid. $Au(OH)_3$ ishqorlarda erib gidroksiauratlar hosil qiladi:

$$Au(OH)_3+NaOH=Na[Au(OH)_4]$$

11-guruh elementlarining galogenlanishi[55] elementi 11 $AuCl_3$, $CuCl_2$ va AgCl hosil bo'lishiga olib keladi. Mis oltingugurt bilan 400 °C ortiq haroratda Cu_2S, pastroqda Cu_2S va CuS aralashmasini hosil qiladi. Fosfor mis bilan Cu_3P, CuP_2, Cu_2P_7 , kumush bo'lsa AgP_2, Ag_3P_{11}, oltin bilan AuP_3, Au_2P_3 birikmalari olingan. Kumush oltingugurt bilan Ag_2S hosil qilsa oltin u bilan ta'sirlashmaydi, lekin tellur bilan $AuTe_2$ ga aylanadi.

Mis guruhi elementlari vodorod, azot va uglerod bilan to'g'ridan-to'g'ri hatto qizdirilganda ham ta'sir etmaydi. Gidridlar, nitridlar va

---

[55] Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д.Третьякова.Т.3: Химия переходных металлов.Кн.1: учебник для студ. Высш.учеб.заведений/А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов/.-М.Издательский центр»Академия».2007.-179 с.

karbidlar bilvosita usullar bilan olinadi. Bu birikmalarning barchasi beqaror birikmalardir.

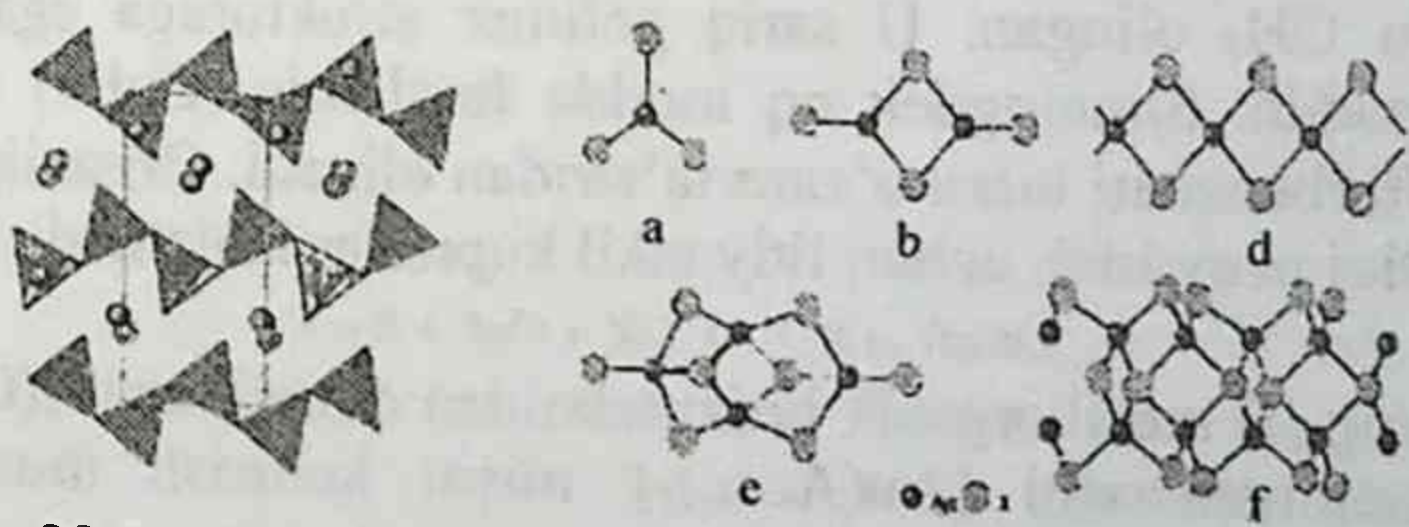
O'zgaruvchan tarkibli CuH_x (x==0,65- 0,97) qizil jigarrangdagi gidridi mis (II) sulfatini gipofosfit kislota bilan ta'siridan olingan:

$$4CuSO_4+3H_3PO_2+6H_2O=4CuH\downarrow+3H_3PO_4+4H_2SO_4$$

CuH_x gidridi yurtsit struktasiga ega bo'lib, Cu-Cu atomlari orasidagi masofa (0,289 hm) metallga qaraganda (0,256 nm) ancha katta. Uni tarkibida mis, mis(I) oksidi aralasgan, shuningdek kristall tarkibida suv ham bor. 100°C gacha qizdirilsa girdrid portlash bilan parchalanadi. Oltinning barqaror bo'lmagan AuH_3 mavjudligi to'g'risida ma'lumotlar bor. Shunday gidrid -120 °C da Au_2Cl_6 va LiH ning ozaro ta'siridan olinadi, lekin xona haroratidayoq parchalanadi. AuH birikmalari atmosferada 1400 °C da oltin bug'larida mavjudligi qayd etilgan. Ag_3N birikmasi yana ham beqaror bo'lib "qaldiroq kumush" deyiladi. Uni qora yaxlit cho'kma sifatida olish uchun konsentrlangan ammiak eritmasiga kumush xlorid ishqor yoki namlangan kumush oksidini yuqori konsentratsiyali ammiak ta'siridan olinadi. M_2C_2 karbidlar yoki asetilenidlar quruq holatda portlovchi moddalar. Ular mis (I) xloridning ammiakli eritmasidan asetilen o'tkazish yordamida olinadi. Metallar bilan mis, kumush va oltin intermetalidlar hosil qiladi (CuZn, Cu_5Sn, Cu_3Al).

Kompleks birikmalar. Kumushning eruvchan tuzlariga natriy sulfidi ta'sir ettirilganda oq rangdagi Ag_2SO_3 o'rta tuzi olinib, u ortiqcha sulfidlar ta'sirida quyidagi kompleks ion hosil qiladi: $[Ag(SO_3)(H_2O)_2]^-$, $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$. Qaynatilganda bu sulfitlar, kumush, sulfat tuzi va sulfit angidrid hosil qiladi va qorayib qoladi.

Kumush metasilikat (Ag_2SiO_3) kremniy kislorod tetraedrlardan tashkil topgan zanjir hosil qiladi, ularning orasida kumush ionlari joylashgan (23.7-rasm).



23.7-rasm. Kumush metasilkatining tuzilishi.
23.8-rasm. Iodoargentatlarning (I) tuzilshi((I):
a-$[AgI_3]^{2-}$, b-$[AgI_4]^{2-}$; d-$[AgI_2]_n^{n-}$; e-$[Ag_4I_8]^{4-}$; f-$Ag_2I_3]_n^{n-}$.

Tarkibida $[AgI_3]^{2-}$, $IAg_2I_4]^{2-}$,b $[Ag_3I_4]^-$, $[Ag_4I_5]^-$_, $[Ag_{13}I_{15}]^{2-}$, $[Ag_{18}I_{23}]^{5-}$, $[Ag_4I_8]^{4-}$ ionlari bo'lgan zarrachalar sharoitga qarab uch izomer shaklning bittasi holatida mavjud bo'ladi. Kumush diiodoargentatda (1) $[AgI_2]^-$ alohida izolirlangan chiziqli ionlar emas, balki $[AgI_4]^3$- tetraedrlaridan iborat cheksiz zanjirlar qirralar bilan bog'langan bo'lishi juda qiziq. $Cs[Ag_2I_3]$ yanayam murakkab kondensirlangan zanjirlardan tashkil topgan (23.8-rasm). ammiakning $[Ag(NH_3)_2]OH$, $[Ag(NH_3)_4]Cl$ komplekslari va $[Ag(Py)_4]^+$ piridin tuzi ma'lum, ular suvda beqaror birikmalar hisoblanadi.

CO ning kumush qattiq tuzlari bilan (xloridlar, perxloratlar) ta'sirida odatdagi atmosfera bosimida $[Ag(CO)]^+$, $[Ag(CO)_2]^+$ kabi komplekslari va $[(CO)_3$-M-M$(CO)_3]$ M=Cu,Ag) turdagi tarkibida metall-metall bog'lari tutgan murakkab komplekslari olingan.

$H[AuCl_4]$ asosida ko'pdan ko'p kompleks birikmalar olingan. Ulardan eng barqarorlari kaliy yoki natriy disianoaurati hisoblanadi. $K[Au(CN)_2]$ rangsiz birikma. 2m HCl bilan qaynatilsa, sariq limon rangda polimer kompleks hosil bo'ladi. Polimer tarkibida chiziqli zanjir -Au-CN-Au-CN-Au- mavjud. Kaliy disianoauratdan disianiaurat kislota $H[Au(CN)_2]$ va uning ishqoriy metallar tuzlari ishtirokida **$Na[Au(NO_3)_4]$, $Na[Au(SO_4)_2]$, $Na[Au(CN)_4]$, $Na[AuS_2]$** kabi qator kompleks birikmalar olingan.

Oltin (I) iodidni tiosulfat eritmasida eritish orqali olingan birikma $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ koordinatsiya oltingugurt orqali amalga oshgan. Rangsiz kristallar holatida sintez qilingan chiziqli kompleks [Cl-Au-CO] bir-biri bilan Au...Cl bog'lari orqali bog'langan.

11-guruhning metall organik birikmalari. Mis (I) galogenidlarining litiy organik birikmalar yoki Grinyar reaktivi bilan ta'sirda sigma bog' hosil qiladigan va Cu-C bog'lari tutgan birikma mis metil birikmasi Cu CH_3 olingan. U sariq polimer strukturaga ega bo'lgan portlovchi modda. Shuningdek oq modda fenil mis (CuPh) xinolinda misning perftorbenzoati bilan o'zaro ta'siridan olinadi. Organik sintezda uglerod skletini uzaytirish uchun litiy alkil kupratlar ishlatiladi:

$$LiCuR_2 + R'X \rightarrow LiX + CuR + R - R'$$

Oltinning (I) metallorganik birikmalaridan dimetilaurat $[(CH_3)_2Au]^-$ va diasetilasetonatauratni $[Au(Acac)_2]^-$ misol keltirish mumkin, bu yerda-Acac-asetilasetonat.

11-guruh elementlarining tibbiyotdagi o'rni. Fermentlar, garmonlar, vitaminlar bilan bog'langan bo'lgani uchun mis hayotiy muhim jarayonlarga anchagina ta'sir etadi: bu jarayonlar **ko'payish,**

qonning quyulishi, pigmentatsiya, organizmning o'sishi va rivojlanishi, oksidlash-qaytarilishi jarayonlari va almashinishdir. Mis yetishmaganda gemoglobin hosil bo'lishi kamayib, anemiya kuzatiladi. Mis tutgan fermentlar metallofermentlarning asosiy qismini tashkil etadi.

Tibbiyot amaliyotida **$CuSO_4 \cdot 5H_2O$** ishlatilishi ma'lum. Bu modda **antiseptik xossaga** ega. Kumushning **kollargol (70%** gacha kumush bor) va **protargol (8,3%** gacha kumush) degan dorivor turlari ma'lum. Kumush nitrat juda zaharli bo'lib tashqaridan eroziya, yara, traxoma va boshqa teri kasalliklarida buyuriladi.

Odam organizmida kumushga eng boy miya hisoblanadi. Bir sutkada odam organizmiga 0,1 mg atrofida kumush kiradi. Kumush ko'proq tuxum sarig'ida ko'pligi aniqlangan(100g da 0,2 mg kumush).

Oltin birikmalari organizmni chidamliligini oshirishi ma'lum. "In vitro" tajribalarida oltin birikmalarining sil kasalligi chaqiruvchilariga faolligi ma'lum bo'lgan. Oltinning kompleks birikmasi **$AuNaS_2O_3$** volchanka kasalligida ishlatiladi. Oltinning **krizolgan, triftal** degan organik birikmalari ham shu maqsadda ishlatiladi. Krizanol **[$Au\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH\text{-}CH_2SO_3]_2Ca$** volchanka, sil va moxov kasalligida samarali dori vositasi sifatida ishlatilishi ma'lum. Shuningdek krizanol revmatoidli artritda antibiotiklar va kortikosteroidlardan ancha samarali ekanligi aniqlangan.

24-bob. 12-GURUH ELEMENTLARI

12-guruh elementlariga rux, kadmiy va simob kiradi. Bu elementlarning tashqi qavatida ikkitadan elektron bor, tashqaridan ikkinchi qavatida o'ntadan elektron bor. Bu elementlarning d-orbitallari elektronlarga to'lgan. Qaytaruvchanlik xossasi ruxdan simobga qarab kamayadi. Kimyoviy faollik jihatidan 11-guruh elementlari ishqoriy yer metallaridan birmuncha zaif. Asosiy guruh elementlaridan farq qilib atom massa ortishi bilan faollik ortishi o'rniga teskarisiga, ya'ni kamayadi. Ayni qatorda atom radiusi ortib borsa ham faollik simobda kam. 24.1-jadvalda 11-guruh elementlarining eng asosiy fizik kattaliklari berilgan. Rux va kadmiy metallari faollik qatorida vodoroddan oldinda joylasgan bo'lsa, simob faollik qatorida vodoroddan keyin joylashgan. Odatdagi sharoitda rux va kadmiy metallari sirti juda yupqa oksid pardasi bilan qoplangan bo'lib, bu parda keyingi oksidlanishdan saqlaydi.

12-guruh elementlarining eng asosiy kattaliklari

24.1-jadval

Asosiy kattaliklar	Rux	Kadmiy	Simob
Atom massa	65,37	112,40	200,69
Elektron formulasi	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Atom radusi,nm	0,139	0,156	0,160
E^{2+} ion radiusi, nm	0,085	0,099	0,112
Ionlanish energiyasi $M \rightarrow Me^{2+}$	17,96	16,90	18,75
Suyuql. harorati,°C	419	321	-39
Zichligi,g/sm^3	7,1	8,7	13,55
Yer po'stlog'ida tarqalishi, %	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$

Harorat ta'sirida rux va kadmiy oksidlarga aylanadi:

$$Zn+O_2=2ZnO \qquad 2Cd+O_2=2CdO$$

Suv bilan rux va kadmiy ularning ustida oksid parda borligi tufayli ta'sirlashmaydi. Suyultirilgan sulfat va xlorid kislotalar rux va kadmiy

ta'sirlashadi, bunda vodorod ajraladi. Bu reaksiya kadmiy bilan sustroq boradi va odatda qizdirish kerak:

$$Zn+H_2SO_4=ZnSO_4+H_2 \quad Cd+H_2SO_4=CdSO_4+H_2$$

Konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida rux oksidlanib sulfat ionlarini SO_2, S yoki H_2S hosil qiladi:

$$Zn+2H_2SO_4=ZnSO_4+SO_2+2H_2O$$

Suyultirilgan nitrat kislota ta'sirida rux oksidlanib nitrat ionlarini NH_4NO_3 gacha qaytaradi:

$$4Zn+10HNO_3=4Zn(NO_3)_2+NH_4NO_3+3H_2O$$

Simob suyultirilgan nitrat kislotada eriganida Hg_2^{2+} gacha oksidlansa, konsentrlangan nitrat kislota ta'sirida Hg^{2+} gacha oksidlanishi aniqlangan:

$$6Hg+8HNO_3=3Hg_2(NO_3)_2+2NO+4H_2O$$

$$Hg+4HNO_3=Hg(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O$$

Kons.

Rux metalli konsentrlangan ishqorlar eritmasida qizdirilganda erib gidroksokomplekslar hosil qiladi:

$$Zn+2NaOH+2H_2O=Na_2[Zn(OH)_4]+H_2$$

Kadmiy va simob ishqorlarda mutlaqo erimaydi. Simobga suyultirilgan kislotalar ham ta'sir etmaydi.

Rux, kadmiy va simob bir-biri bilan va boshqa metallar bilan juda oson qotishmalar hosil qiladi. Ayniqsa simob oson amalgamalar hosil qiladi. Amalgamalar ko'rinishiga ko'ra suyuq yoki xamirsimon bo'lishi mumkin. Amalgamalar hosil qilish uchun metallar simobga qo'shiladi yoki havonchada aralashtiriladi. Kumush va qalay amalgamalari stomatologiyada tishlarga quyish (plomba) uchun ishlatishga tavsiya etilgan. Oltinning amalgama hosil qilishi juda oson borgani uchun, oltin byumlar simobga tegmasligi kerak. Temir simob bilan amalgamalar hosil qilmaydi, shuning uchun ham simob po'lat sisternalarda tashilishi mumkin.

Tabiatda uchrashi. Eng muhim ruxning minerallari **ZnS** aldama rux, **CdS** kadmiy yaltirog'i yoki grinokit, **HgS** kinovar, **$ZnCO_3$** galmey yoki rux shpati. Bu guruh metallari polimetallar rudalar tarkibiga kiradi. Simob tabiatda tug'ma holda uchraydi.

Ruxning barqaror izotoplari qatrorida $_{30}^{64}Zn$ (48,87%), $_{30}^{66}Zn$ (27,81%), $_{30}^{70}Zn$ (4,11%), $_{30}^{68}Zn$ (15,685%), $_{30}^{71}Zn$ (0,62%) ko'rsatish mumkin.

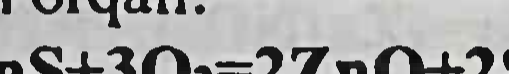
24.1. Rux birikmalari

Olinish usullari. Ishqoriy -yer metallaridan farqli ravishda II B guruh elementlari pirometallurgiya usullariga ko'ra ularning oksidlari, sulfidlari hamda elektroliz usulini qo'llash orqali ham olinadi.

Ruxni olinishi bosqichlari: Rux karbonati asosida shaxtalarda parchalanadi:

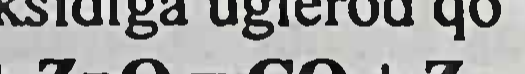
$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2$$

Rux sulfidini yoqish orqali:



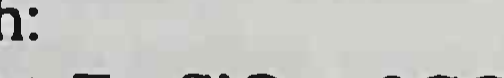
$$2ZnS+3O_2=2ZnO+2SO_2$$

Hosil bo'lgan rux oksidiga uglerod qo'shiladi:



$$C + ZnO = CO + Zn$$

Koks bilan qaytarish:



$$2C + Zn_2SiO_4 = 2CO + 2Zn + SiO_2$$

Gidrometallurgiya usullaridan foydalanib, rux oksidini eritib so'ngra hosil bo'lgan eritmani elektrolizga uchratish orqali:

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$

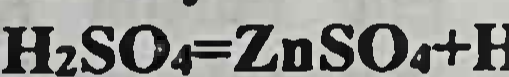
$$2ZnSO_4 + 2H_2O = 2Zn + O_2 + 2H_2SO_4$$

Kadmiy olish uchun uning tuzlaridan rux bilan qaytarish mumkin.

Xossalari. Ko'kish-kumushsimon metall. Odatdagi sharoitda mo'rt. Yaxshi bukuluvchan metall, uni oson yupqa pardaga aylantirish mumkin. 419,5° C da suyuqlanadi. Agar qizdirilsa, havoda oq yashil alanga berib yonadi va pux oksidiga o'tadi.

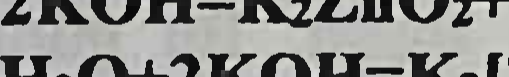
Ishlatilishi. Ruxlangan tunuka olish ancha rux sarf bo'ladi. Temirning bunday qotishmasi zanglamaydi. Galvanik elementlar tayyorlashda ham ancha rux zarur bo'ladi. Rux qotishmalaridan latun 60% mis va 40% rux. Laboratoriyada vodorod olish uchun kerak . Rangli metallurgiyada oltin va kumush ajratib olish uchun rux juda ko'p sarflanadi.

Ruxning birikmalari. ZnO – oq rangli 1950 °C da parchalanadi. Rux oksidi amfoter xossaga ega. Oq bo'yoqlar tayyorlash uchun ishlatiladi. U bolalar upasi tarkibiga ham kiradi. Rux oksidi ham kislotalarda, ham ishqorlarda eriydi.



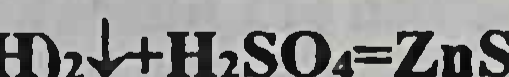
$$ZnO+H_2SO_4=ZnSO_4+H_2O$$

$$ZnO+2KOH=K_2ZnO_2+H_2O$$

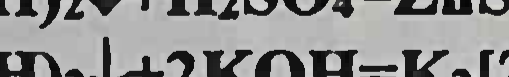


$$ZnO+H_2O+2KOH=K_2[Zn(OH)_4]$$

$Zn(OH)_2$ amfoter xossaga ega gidroksid hisoblanib, kislota va ishqorlarda oson eriydi:



$$Zn(OH)_2\downarrow+H_2SO_4=ZnSO_4+2H_2O$$



$$Zn(OH)_2\downarrow+2KOH=K_2[Zn(OH)_4]$$

Rux gidroksidi ammiak eritmasida ham oson erib ammiakatlar hosil bo'ladi:

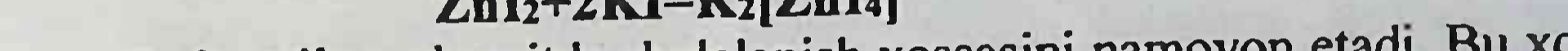
$$Zn(OH)_2\downarrow+4NH_4OH=[Zn(NH_3)_4](OH)_2+4H_2O$$

Eritmada rux birikmalari akva komplekslar $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ hosil qiladi. Rux komplekslaridan sianidlar ahamiyatga ega:

$$Zn(CN)_2+2KCN=K_2[Zn(CN)_4]$$

Rux komplekslaridan anion komplekslar ham mavjud:

$$ZnCl_2+2KCl=K_2[ZnCl_4]$$



$$ZnI_2+2KI=K_2[ZnI_4]$$

ZnS ma'lum sharoitda shulalanish xossasini namoyon etadi. Bu xossa unga og'ir metallarning sulfidlari aralashib qolganligidan kelib chiqadi.

$ZnCl_2$ suvsiz holatda olish juda qiyin bo'lgan modda. U uch molekula suv bilan birgalikda kristallanadi. Suvda yaxshi eriydi:

$2KCl \cdot ZnCl_2$ beqaror kompleks deb qarash mumkin. Rux xlorid yog'ochni chirishdan saqlash maqsadida, metallar sirtini tozalashda va kimyoviy reaksiyalarda suv tortuvchi modda sifatida ishlatiladi.

$Zn(NO_3)_2$ ruxni nitrat kislotada eritish yo'li bilan olinadi. U olti molekula suv bilan kristallanadi.

$ZnSO_4$ rux sulfati. Eng ko'p ishlatiladigan ruxning tuzlaridan hisoblanadi. U elektrolit sifatida, tibbiyotda va ko'pdan ko'p rux birikmalarini olishda boshlang'ich moddadir. Ruxni suyultirilgan sulfat kislotada eritib rux sulfati olinadi. Uning tarkibida 7 molekula suv bo'ladi. Bu tuz eritmasi metallarni elektrolitik usulda rux bilan qoplashda, tibbiyotda, to'qimachilik sanoatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

Ruxning anchagina miqdori teri tashqi qavatida (epidermis), sochda, muskullarda, jigar va suyak to'qimalarida borligi topilgan. Soch to'kilishi, bitmaydigan yaralarni davolashda rux sulfati ichdan ichish uchun qo'llanilishi ma'lum. Rux sulfati ortoborat kislota bilan (2,5 mg : 20 mg) eritma holatida ko'zning konyuktivit kasalligida antiseptik modda sifatida tavsiya etilgan.

ZnO rux oksidi. Rux surtmasi tarkibida rux oksidi kiritiladi, u bolalar uchun himoya qiluvchi va davolovchi ta'sirga ega. Teriga adsorbsiyalovchi, qurituvchi va teri holatini yaxshilovchi ta'siri bor. Teridagi shamollash, qizarish va boshqa ta'sirlarni davolash xossasiga ega. Asosan surtmalarda tashqaridan surish uchun buyuriladi.

Rux eng muhim **mikroelementlar** qatoriga kiradi. Katta odam uchun ruxni sutkalik dozasi 10-15 mg ni tashkil etadi. Rux metallofermentlar qatoriga kiradi. Ularning ichida **karbongidraza va karboksipeptidaza** ko'proq o'rganilgan. Karbongidraza qizil qon tanachalari

tarkibiga kirib, gidratatsiya va CO_2 ning degidratatsiya jarayonlariga ta'sir etadi. Karboksipeptidaza oshqozon osti bezi tarkibiga kiradi. U peptidlarning gidrolizlanishini tezlashtiradi. Bu jarayon insulin sintezi bilan bog'langan. Ana shu holat diabetni davolashda ishlatiladi. Hozirgi paytda bu maqsadda rux saqlovchi preparatlar tavsiya etiladi. Ularning ta'sir qilish muddati uzoq bo'lib, ularga **rux insulin, protamin–zink, insulin, insulinkridez** kiradi.

24.2. Kadmiy

Tabiatda uchrashi. Kadmiyni 1817-yilda **F.Shtromeyer** rux karbonati tarkibidan olgan. Kadmiy hamma vaqt rux rudalari tarkibida kadmiy karbonat holida uchraydi.

Kadmiyning barqaror izotoplari tarkibi quyidagicha: $_{48}^{106}Cd$ (1,25%), $_{48}^{108}Cd$ (0,875%), $_{48}^{110}Cd$ (12,39%), $_{48}^{111}Cd$ (12,75%), $_{48}^{112}Cd$ (24,07%), $_{48}^{114}Cd$ (28,87%), va $_{48}^{116}Cd$ (7,58%).

Xossalari. Kadmiy yumshoq, yaltiroq, oq, metall. Yuqori haroratda juda aktiv metall, galogenlar bilan birikib gallogenidlarga aylanadi. Toza kadmiy oksid jigarrang, bo'lib havoda sekin-asta oqaradi. Bunda u kadmiy karbonatga aylanadi.

Ishlatilishi. Tuzlari rux tuzlariga o'xshash. Metall kadmiy past haroratda suyuqlanadigan qotishmalar tayyorlashda, Veston normal elementi hosil qilishda ishlatiladi. Temirning sirti kadmiy bilan qoplansa temir zanglamaydi.

Kadmiy birikmalari. Kislorod bilan ikki xil birikma hosil qiladi. CdO va CdO_2. Bulardan CdO ni amaliy ahamiyati bor. CdO qo'ng'ir jigarrangli, lekin havoda CO_2 ni yutib oqarib qoladi. CdO suvda oz eriydigan asoslar jumlasiga kiradi.

Agar vodorod atmosferasida qizdirilsa, CdO dan metall kadmiy hosil bo'ladi:

$$CdO+H_2=Cd+H_2O$$

$Cd(OH)_2$–kadmiy gidroksid, oq kristall modda, qizdirilsa suvini yo'qotib CdO ga aylanadi. Rux gidroksidga o'xshash ammiak eritmasida eriydi:

$$Cd(OH)_2+4NH_4OH=[Cd(NH_3)_4](OH)_2+4H_2O$$

Agar kadmiy gidroksidga kislotalar (HF, HCl, HBr, HI) ta'sir ettirilsa, CdF_2, $CdCl_2$, $CdBr_2$ va CdI_2 olinadi. Ular suvda yaxshi eriydigan moddalar. CdI_2 fotografiyada ishlatiladi.

CdS kadmiy sulfid. Yomon eriydigan tuz hisoblanadi. CdS sariq bo'yoq va rangli shishalar tayyorlashda qo'llaniladi.

Kadmiyning suvda va kislotalarda eriydigan birikmalari zaharlidir. Ayniqsa havoda chang holatda kadmiy oksidi bo'lishi juda xavfli.

24.3. Simob va uning birikmalari

Tabiatda uchrashi. Suyuq holdagi simob juda kam uchraydi. Tabiatda kinovar **HgS kinovar**, **Hg_2Cl_2 kalomel** holida uchraydi. Simob xlorid **sulema** deyiladi **($HgCl_2$)**.

$HgS \cdot 2Sb_2S_3$ livingstonit minerali ham ma'lum.

Tabiiy simob tarkibida uning yettita barqaror izotopi bor: ${}_{80}^{198}Hg$(10,02%), ${}_{80}^{199}Hg$(16,84%), ${}_{80}^{200}Hg$(23,13%), ${}_{80}^{201}Hg$(13,22%), ${}_{80}^{202}Hg$(29,80%), ${}_{80}^{204}Hg$ 6,85%).

Olinishi. Texnikada asosan pirometallurgiya usuli bilan HgS dan olinadi. Buning uchun simob rudasi 700-800 °C havo ishtirokida qizdiriladi:

$$HgS+O_2=Hg+SO_2$$

Bug' holida hosil qilingan simob maxsus idishlarga yig'iladi:

$$Fe + HgS = Hg + FeS$$

Laboratoriyada simob oksididan olinadi:

$$2HgO = 2Hg + O_2$$

Ishlatilishi: Toza simob barometrlar va monometrlar tayyorlashda ishlatiladi. Simob kvarsli lampalar, amalgamalar, oltin va kumush ajratib olishda ko'p miqdori sarflanadi. Natriy va xlor olishda katod sifatida ishlatilishi ma'lum.

Kimyoviy xossalari. Simob bug'lari juda zaharli. Simob metallarni o'zida eritib amalgamalar hosil qiladi. Bunda **K, Na, Ag**(45%) **Au**(16,7%), **Zn, Cd, Pb** amalgamalar hosil qiladi. **Fe, Ni, Mn va Sn** bilan amalgamalar hosil bo'lmaydi.

Simob konsentrlangan va suyultirilgan nitrat kislotada eriydi:

$$Hg+4HNO_3(kons.) =Hg(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O$$

$$3Hg+8HNO_3(suyul.)=3Hg(NO_3)_2+2NO+4H_2O$$

$$Hg+2H_2SO_4(kons.) =HgS0_4+SO_2+2H_2O$$

$$6Hg+8HNO_3(suyul.) =3Hg_2(NO_3)_2+2NO+4H_2O$$

Hg^{+1} birikmalari. **Hg_2O** qora rangli. Barcha (I) valentli birikmalarni olishda **$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$** ishlatiladi.

$$Hg(NO_3)_2+2NaOH=Hq_2O\downarrow+H_2O+2NaNO_3$$

Hg_2^{+2} (II) valentli simob tuzlaridan qaytarib olish mumkin:

$$Hg(NO_3)_2+Hg=Hg_2(NO_3)_2$$

Hg_2^{2+}ham oksidlovchi va ham qaytaruvchi xossasiga ega:

$$Hg_2Cl_2+Cl_2=2HgCl_2$$

$$Hg_2Cl_2+SnCl_2=2Hg+SnCl_4$$

Hg_2^{2+} ionidagi **Hg-Hg** bog'lari biri bilan kovalent birikkan ikkita simob ionlaridan iborat. Qanday anion bog'langaniga qarab **Hg-Hg** bog'-lari orasidagi masofa o'zgaradi. Eng kam kovalent bog' hosil qilishi mum-kin bo'lgan NO_3^- ionlarida bu bog'lar orasidagi masofa eng qisqa ekan. Spektroskopik va rentgenostrukturaviy tahlillarga[56] ko'ra Hg(I) biyadroli kation holatida mavjud bo'ladi. U birikmalarda Hg_2^{2+} holatida bo'lib metall-metall bog'i mavjud birinchi zarracha hisoblanadi. Ancha keyin Cd_2^{2+} kompleks ion tarkibida $[Cd_2(AlCl_4)_2]$ va Zn_2^{2+} ham topildi. Zn_2^{2+} ioni suyuqlantirilgan $ZnCl_2$ va metall holatdagi ruxni ozaro reaksiyalarida spektroskopik usulda borligi aniqlangan. Cd_2^{2+} ioni tutgan birikmalar sintezi nam bo'lmagan sharoitda tuzlarning suyuqlanmalarida amalga oshiriladi:

$$CdCl_2(s + 2AlCl_3(s) + Cd(qв) \rightarrow Cd_2[AlCl_4]_2(qв)$$

$$Cd_2^{2+}(aq) \rightarrow Cd(qв) + Cd^{2+}(aq)$$

Hg_2^{2+} ioni disproporsiolanish reaksiyasida ishtirok etadi:

$$Hg_2^{2+}(aq) \rightarrow Hg(s) + Hg^{2+}(aq)$$

Hg^{2+} ioni bilan mustahkam kompleks hosil qiluvchi va cho'kma hosil qiluvchi moddalar bilan muvozanat o'ng tomonga oson soriladi:

$$Hg_2^{2+}(aq) + 2CN^-(aq) \rightarrow Hg(s) + Hg(CN)_2(aq)$$

$$Hg_2^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Hg(s) + HgO(qв) + H_2O$$

Hg_2Cl_2 simob (I) xlorid yoki boshqacha nomi kalomel. Suvda yo-mon eriydigan qattiq oq modda, lekin organik erituvchilarda yaxshi eriydi. U simob(II) xloridni sulfit angidrid bilan qaytarish reaksiyasida hosil bo'ladi:

$$\mathbf{2HgCl_2 + SO_2 = Hg_2Cl_2 + SO_2Cl_2}$$

Kalomel olish uchun **$HgCl_2$** ga simob qo'shiladi:

$$\mathbf{HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2}$$

Kalomel ammiak bilan ta'sir etib simob va uning kompleksini hosil qiladi:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow [HgNH_2]Cl + Hg + NH_4Cl$$

$Hg_2(NO_3)_2$ tarkibida ikki molekula suv bilan kristallanadi. **$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$**.

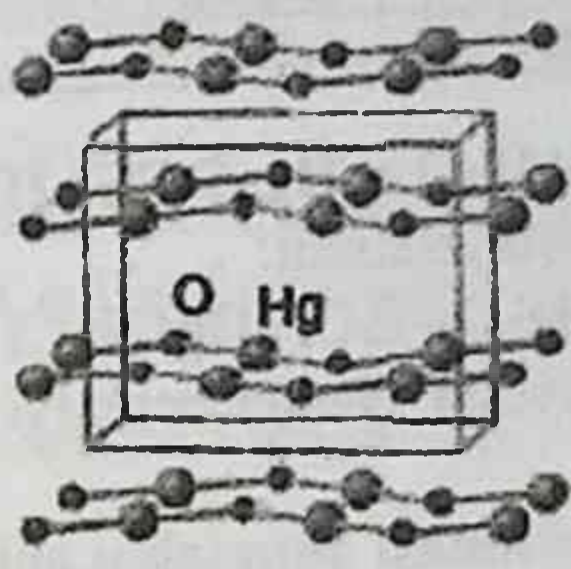
$Hg_2(CN)_2$ eruvchanligi 8 ga teng. Nihoyatda oz eriydi va zaharli hisoblanadi.

Hg_2SO_4 suvda yomon eriydigan rangsiz kristall modda.

---

[56] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-488 с.

Hg^{+2} birikmalari. HgO simob(II) oksidi sariq, qizil rangli modda, 400°C da parchalanadi. Simob (II) oksidi kub kristall panjara va qavatli tuzilishga ega



24.1-rasm. Simob (II) oksidning kristall tuzilishi[57].

HgO ishqorlarda erimaydi. Kislotalarda erib tuzlar hosil qiladi.

$$HgO+2HCl=HgCl_2+H_2O$$

Bu reaksiyada sulema hosil bo'ladi.

$$Te + HgO=TeO+Hg$$

Bunda HgO oksidlovchi bo'ladi. HgO ning olinishi:

$$2Hg(NO_3)_2=2HgO+O_2+4NO_2$$

$$HgCl_2+Ba(OH)_2=HgO+BaCl_2+H_2O$$

$$Hg(OH)_2=HgO+H_2O$$

Odatdagi sharoitda simob kislorod bilan oksidlanmaydi. Lekin qizdirilganda oson oksidlanadi:

$$2Hg+O_2=2HgO$$

$$2HgO=2Hg+O_2$$

$$Hg+Cl_2=HgCl_2$$

reaksiyalar oson sodir bo'ladi. Hg^{2+} ioni juda kuchli oksidlovchi.

$$Hg(NO_3)_2+Zn= Zn(NO_3)_2+Hg$$

$HgCl_2$ zaharli modda, suyultirilgan eritmasi dezinfeksiya maqsadlarida ishlatiladi. 20°C da 100 g suvda 7,4 g sulema eriydi. 0,2 g **$HgCl_2$** odam uchun o'ldirish dozasi hisoblanadi. Spirt, efir va benzolda yaxshi eriydi. Sulema qo'shaloq komplekslar hosil qiladi:

$K_2[HgCl_4]$, $K_4[HgCl_6]$, $K[HgCl_3]$. Ba'zi simob komplekslarining baqarorligini 24.2-jadvaldan ko'rish mumkin. Jadvalga ko'ra eng barqaror kompleks siamdli birikmalar hisoblanadi.

---

[57] P.W.Atkins,T.I.Averton,J.P.Rourke,M.T.Weller,and F.A.Arms,Inorganic Chemistry,2014,New York,p.876.

Turli simob kompleks birikmalarining beqarorlik doimiysi (20°C)

24.2-jadval

Birikma	$[HgCl_4]^{2-}$	$[HgBr_4]^{2-}$	$[HgI_4]^{2-}$	$[Hg(CN)_4]^{2-}$
$K_{beqarorlik}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$1,8 \cdot 10^{-30}$	$4 \cdot 10^{-41}$

$$2HgCl_2+H_2O = Hg_2OCl_2+2HCl;$$

Suv ta'sirida oson gidrolizlanadi:

$$HgCl_2+H_2O=HCl+HgOHCl$$

HgJ_2 preparativ kimyoda Nesler reaktivi olish uchun ishlatiladi: $K_2[HgJ_4]$.

Bu tuzning spirtdagi eritmasi ammiakni aniqlashda qo'l keladi:

$$2\ K_2[HgI_4] + 3NH_4OH \rightarrow [Hg_2ONH_2]I \downarrow + 4KI + 2NH_4I + 2H_2O + HI$$

Reaksiyada **jigarrang cho'kma** hosil bo'ladi.

Simob (II) asetatning benzolda erishidan olingan dibenzolmerkurat quyidagi formulaga ega: $[Hg(C_6H_6)_2]$. Simob (II) tuzlari degidratatsiya reaksiyalarida katalizator sifatida ishlatiladi. Organik erituvchilarda (dietil efiri) magniy organik birikmalar olingan:

$$2C_2H_5MgBr + HgCl_2 = Hg(C_2H_5)_2 + MgBr_2 + MgCl_2$$

Dietilsimob og'ir suyuqlik bo'lib, havoda va suvda ancha barqaror. C_2H_5HgCl birikmasi ham ma'lum. Metilsimob $[CH_3Hg]^+$ kationi simobning tirik organizmlarda mavjud bo'ladigan shakllaridan biridir.

$HgSO_4$ organik kimyoda asetilendan sirka aldegid olishda katalizator hisoblanadi.

$Hg(NO_3)_2$ simobga mo'l miqdorda kislota ta'sir ettirishda hosil bo'lib, kristallogidratlar hosil qiladi.

$Hg(CN)_2$ 350-450°C da parchalanib simob va disian hosil qiladi.

12-guruh elementlarining tibbiyotdagi ahamiyati. Rux eng asosiy mikroelementlardan biri. 1 sutka zarur miqdor 10-15 mg ni tashkil etadi. Tarkibida Zn^{2+} bo'lgan metallofermentlar soni 20 dan ortiq.

Bularni ichidan ikkitasi batafsil o'rganilgan. Ulardan karbongidraza va karboksipeptidaza. Karbongidraza qizil qon tanachalari tarkibiga kirib SO_2 ning gidratatsiya va degidratatsiya jarayonlarini tezlashtiradi. Karboksipeptidaza oshqozon osti bezining fermenti bo'lib, peptid bog'larning gidrolizida muhim rol o'ynaydi. Rux tutgan preparatlarga sink – insulin kiradi va u qandli diabetni davolashda ishlatiladi.

Sulema odatda 1:1000 yoki 1:2000 nisbatda dezinfeksiyalovchi eritma sifatida ishlatiladi. Boshqa eritmalardan farqlash uchun odatda uni qizil yoki ko'k rangga bo'yab qo'yiladi. Simob birikmalari turli malhamlar va surtmalar tayyorlashda ham keng qo'llaniladi.

23-24-boblarga tegishli savol va masalalar

1. Quyidagi atomlarning: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg va ionlarning: Cu^{+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Au^{+}, Au^{31}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{+}, Hg^{2+} elektron konfiguratsiyalarini yozing.

2. I va II guruhcha d-elementlarining suyultirilgan va konsentrlangan xlorid, nitrat va sulfat kislotalar bilan ta'sirlashish reaksiyalarini yozing.

3. Quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tugallang va tenglashtiring:

a) $CuJ + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + ...$

b) $AgClO_3 + HNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + ...$

d) $AuCl_3 + H_2S \rightarrow Au_2S\downarrow + ...$

e) $Au_2O_3 + H_2O_2 \rightarrow Au + ...$

4. 48,8 g mis (II) gidroksid cho'kmasini to'la eritish uchun 2 n sulfat kislotasi eritmasidan necha l kerak? (J: 0,5 l).

5. 1,88 g kumush bromid cho'kmasini eritish uchun 0,1 M natriy tiosulfat eritmasidan necha ml sarflanadi?

6. 25 ml mis (II) xlorid eritmasiga kaliy yodid eritmasi qo'shilganda 0,3173 g yod ajralib chiqqan. Mis (II) xloridning molyar konsentratsiyasini va uning oksidlovchi sifatidagi normal konsentratsiyasini hisoblang.

7. 300 ml 0,2 n diamin kumush (I) xlorid eritmasiga rux qo'shilganda qancha kumush ajraladi?

8. 200 ml O,IM ammiak eritmasiga ortiqcha miqdorda sulema qo'shilsa, necha g simob (II) amidoxlorid hosil bo'ladi?

9. Kaliy sinkat tuzini olish uchun konsentratsiyasi 0,2 mol/l bo'lgan 0,5 l hajmdagi rux sulfatga 2 n kaliy gidroksid eritmasidan qancha qo'shish kerak?

10. 10g 45% li rux xlorid eritmasini hosil qilish uchun tarkibida 96% rux tutgan texnikaviy ruxdan hamda 27,5% li xlorid kislota eritmasidan qancha sarflanadi? (J: 225 kg, 875,6 kg).

11. Quyidagi birikmalarning qaysi birlari ammiak bilan reaksiyaga kirishadi? a) $Cu(OH)_2$ b) AgCl v) AgJ.

12. Quyidagi moddalarning qaysi birlari bilan konsentrlangan nitrat kislota reaksiyaga kirishadi? a) NaOH b) CuO d) Ag g) KCl.

III QISM. METALLMASLARNING UMUMIY XOSSALARI

Metallmaslar D.I. Mendeleyev davriy jadvalida asosiy guruhchalarda va davrlarning o'ng tarafida joylashgan. Metallmaslarning xossalari metallarnikidan keskin farq qiladi. Odatda, metallmaslar elektr tokini va issiqni yomon o'tkazadi. Ular oddiy sharoitda rangsiz (yoki rangli), suvda erimaydi yoki yomon eriydi. Metallmaslar organik erituvchilarda eriydi yoki aralashadi.

Metallmaslarning tashqi qavatidagi elektronlari soni ular joylashgan guruh nomeriga teng (geliydan tashqari). Metallmaslar o'zlarining tashqi qavatdagi elektronlarini to'ldirish uchun elektron biriktirishga moyildirlar. Bunday holda metallmaslar oksidlovchilar hisoblanadi. Har bir davrda chapdan o'ngga qarab metallmaslarning elektron biriktirib olish xossasi, demak, metallmas xossasi ortib boradi. Bir guruhning o'zida metallmaslarning elektron biriktirish xossasi guruhda pastdan yuqoriga qarab ortadi.

O'ziga elektron biriktirish xossasiga ko'ra ftor metallmaslar ichida eng oldinda turadi. Qolgan metallmaslarning elektron biriktirish xossasi ularning elektromanfiylik qatoriga mos keladi. Metallmaslar qatoriga odatda oddiy moddalari oksidlovchilik xossasiga ega bo'lgan elementlar kiritiladi.

Vodorod o'zida ham metallarga va ham metallmaslarga xos xossalarni o'zida birlashtirgan. Uning tashqi qavatida xuddi ishqoriy metallarga o'xshash bitta elektron mavjud. Vodorod metallardan o'zining kichik ion radiusiga egaligi va metallmaslarga o'xshash xossalarga ega bo'lishi bilan farq qiladi. Shung uchun ham vodorod davriy sistemaning ham birinchi va ham yettinchi guruhchasiga qo'yilgan.

Kimyoviy elementlardan faqat 22 tasi metallmasdir. Ular orasida odatdagi sharoitda qattiq holatda (**B, C, Si, P, As, S, Se, Te, I, At**), gazlar (**H_2, N_2, F_2, O_2, Cl_2**), faqat bromgina suyuqlikdir. Metallmaslarning rangi ham juda keskin farq qiladi va turlicha o'zgaradi. Barcha metallmaslar metallar bilan ta'sir etadi. Metallarning vodorod bilan birikmalari gidridlar (**NaH, CaH_2, AlH_3**), ftoridlar(**NaF, CaF_2, AlF_3**), xloridlar (**NaCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$**), bromidlar(**NaBr, $CaBr_2$, $AlBr_3$**) iodidlar (**NaI, CaI_2, AlI_3**), oksidlar (**Na_2O, CaO, Al_2O_3**),

sulfidlar (Na_2S, CaS, Al_2S_3), selenidlar, telluridlar, nitridlar (Na_3N, Ca_3N_2, AlN), fosfidlar (Na_3P,Ca_3P_2, AlP), arrenidlar, antimanidlar, karbidlar (Na_4C, CaC_2, Al_4C_3), silitsidlar (Na_4Si, Ca_2Si, Al_4Si_3), boridlar va hokazolar deyiladi .

Barcha metallmaslar vodorod bilan birikmalar hosil qilib, ular uchuvchan birikmalarga kiradi (H_2O va **HF** dan tashqari). Inert gazlarning vodorodli birikmalari olinmagan. Vodorodli birikmalarning xossalari juda har xil. CH_4, SiH_4 suvda yomon eriydigan inert moddalar. NH_3, PH_3 kislotalarda eriydigan asos xossalariga ega bo'lgan birikmalar. H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te qatorida vodorodli birikmalarning kislotalik xossaslari ortib boradi. **HF, HCl, HBr** va **HI** qatorida ham eng kuchli kislota **HI** hisoblanadi.

Metallmaslar kislorod bilan oson birikadi. Metallmaslardan galogenlar kislorod bilan to'g'ridan-to'g'ri birikmaydi. Masalan, azotning oksidlari juda ko'p, ularning ichida azot bilan kislorod ta'siri orqali faqat **NO** olinadi. Qolgan oksidlar esa bilvosita usullar yordamida olinadi. Odatda metallmaslarning oksidlari kislotali tabiatga ega. Azot oksidlaridan N_2O, **NO** inert oksidlarga kirsa, NO_2, N_2O_3, N_2O_5 kislotali oksidlardir. Metallmasning oksidlanish darajasi qancha yuqori bo'lsa uning kislotali xossasi ham yuqori bo'ladi.

Inert gazlar (nodir gazlar) ham metallmaslar qatoriga kiritiladi. Bu elementlar atomining tashqi qavati elektronlari tugallangan. Geliy atomining tashqi qavatida ikkita elektron, qolgan inert gazlarda esa sakkiztadan elektron bor. Yaqin vaqtlargacha ham inert gazlar elektron bermaydi va olmaydi deb qaralar edi. Lekin hozirgi paytda inert gazlar kimyosi juda rivojlanib ketdi.

Metallmaslar asosidagi biogen elementlar. Metallmaslarning asosiy fiziko-kimyoviy xossalari, fiziologik, patologik roli ularning davriy jadvalda joylashgan o'rniga bog'liq. Elementlarning guruhida ularning atom yadro zaryadi ortishi bilan zaharli bo'la boradi va organizmdagi miqdori kamayadi. Atom va ionlarning radiusini keskin ortishi, atomning murakkab elektron konfiguratsiyaga ega bo'lishi uni erishini yomonlashtirib, organizm tomonidan zaif o'zlashtirilishiga sabab bo'lsa kerak.

Birinchi s-, ikkinchi va uchinchi davr p-elementlari vodorod, uglerod, azot, kislorod, fosfor, oltingugurt, xlor makroelementlar qatoriga kiradi. Ular hayotiy zarur elementlardir. Bor, ftor, mishak, selen va brom fiziologik aktiv elementlar qatoridan o'rin olgan. 14-guruh elementlari har xil elementlar bilan bog'langan holda biomolekulalar

tarkibiga kiradi. Uglerod polimer birikmalarda vodorod, kislorod, azot, oltingugurt, selen, yod bilan bog'langan. 15-guruh elementlari biomolekulalarda azotning vodorod, uglerod va boshqa elementlar bilan bog'langan holatda mavjud. 16-guruh elementlarining biomolekulalarda o'zlari bir-biri bilan bog'lanishlari ma'lum. Kislorodning **O-H, O-C, O-Me, O-P, O-O** bog'lanishlari uchraydi. Kislorod oltingugurt va selendan fiziko-kimyoviy xossalari jihatidan keskin farq qiladi.

17-guruh elementlaridan brom va xlor organizmda gidratlangan ionlar holatida uchraydi. Ftor bilan yod esa faqat bog'langan holatda mavjud. Yod organizmda **C-I** turdagi bog'lanishlar hosil qiladi. Ftorning metallar (Ca, Mg va Fe) bilan bog'lanishlari ko'p. Fiziko-kimyoviy xossalari va koordinatsiyaga moyilligi jihatidan ftor xlor, brom va yoddan keskin farq qiladi. Lekin xlor, brom va yod xossalari o'xshash, shuning uchun ham ular organizmdagi ion almashinuvda ishtirok etib, bir-birlarining o'rnini oson egallaydi.

Metallmaslarning fiziko-kimyoviy xossalari va biologik ta'siri qonuniyatlarini o'rganish yangi dori moddalari yaratish va ularning organizmdagi xossalirini boshqarishda katta amaliy ahamiyatga ega bo'lishi mumkin.

25-bob. 13-GURUH ELEMENTLARI

B, Al, Ga, In va Tl 13 guruh elementlariga kiradi. Ularning tashqi qavatida 3 ta dan elektron bor. Bu elektronlar s va p elektronlardir. Guruh ichida talliy metall xossasini to'la namoyon etadi. Qolgan elementlarning metall xossalari ancha kuchsiz ifoda etilgan. Al dan Tl ga qarab metall xossalarning kuchayishi kuzatiladi.

Bu elemenrlarning metallik xossalari 1 va 2 s-blok elementlaridan boshlab ifodalangan. 13-guruh elementlari oksidlanish darajasi +3. Faqat talliy birikmalarida +1 oksidlanish darajasi ham uchraydi.

Bor oksidi kislotali aluminiy, galliy va indiy oksidlari amfoter xossaga ega, talliy (III) oksidi asos xossasini namoyon etadi. Bu guruh elementlarida oksidlanish qaytarilish reaksiyalariga kirishi d- elementlarga nisbatan sayoz ifodalangan. Lekin bu elementlarning turli komplekslar (halqa, zanjir, klaster) hosil qilishi yaqqol ko'rinadi.13- guruh elementlaridan eng ko'p tarqalgan element Al hisoblanadi. Guruh elementlarining asosiy fiziko-kimyoviy xossalari 25.1-jadvalda keltirilgan.

25.1. Bor va uning xossalari

Tabiatda uchrashi. 1808-yilda Gey-Lyussak tomonidan ochilgan. Tabiatda birikmalar holida uchraydi. Bu birikmalardan H_3BO_3 borat kislota yoki sassolin, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ bura, datolit $CaHBSiO_5$, borasit $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$ umuman bormi 87 ta minerali bor.

Tabiatda $_5^{10}B$(18,45%) va $_5^{11}B$(81,55%) ikkita izotopdan iborat.

Fizik xossalari. Bor 2 xil: amorf va kristall allotropik shakl o'zgarish holatida uchraydi. Amorf bor hidsiz yuqori suyuqlanish haroratiga ega, qo'ng'ir modda. U issiq va elektrni yomon o'tkazadi.

13 guruh elementlarining asosiy kattaliklari

25.1-jadval

Asosiy kattaliklar	Bor	Al	Galliy	Indiy	Talliy
Atom massa	10,81	26,98	69,72	114,82	204,37
Elektron formulasi	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Atom radusi,nm	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
Me^{3+}shartli ion radiusi, nm	0,02	0,057	0,062	0,092	0,105
Suyuql. harorati,°C	2075	660	29,8	156,4	304

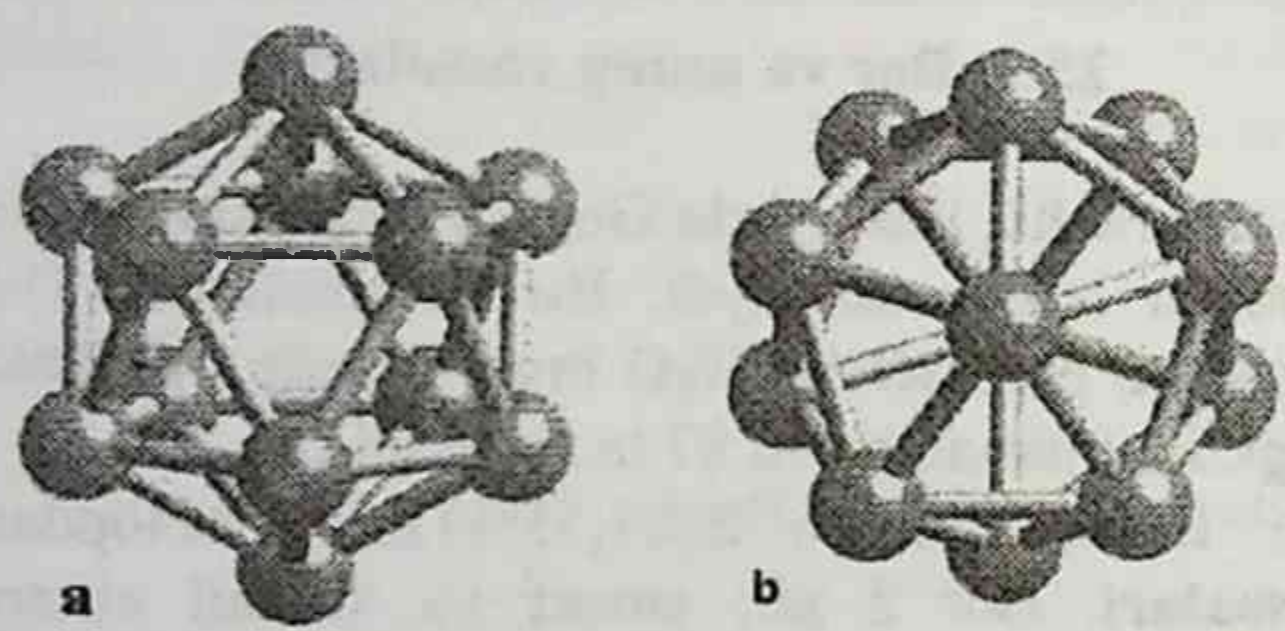
25.1-jadvalning davomi

Zichligi, g/sm^3	2,34	2,70	5,90	7,31	11,85
Ionlanish energiyasi,					
$E \rightarrow E^+$	8,30	5,99	6,00	5,79	6,11
$E^+ \rightarrow E^{2+}$	25,15	18,8	20,5	18,9	20,4
$E^{2+} \rightarrow E^{3+}$	37,90	28,4	30,7	28,0	29,8
Yer po'stlog'ida tarqalishi, %	$3 \cdot 10^{-4}$	8,8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$

Kristall holatdagi bor qora modda (suyql. harorati 2300°C, qayn. harorati 2550° C). Uning kristallari tetragonal tuzilishga ega. Yarim o'tkazgich. Tabiatda kam uchrashining asosiy sababi, uning neytronlar bilan ta'siri:

$$^{11}_{5}B + ^{1}_{o}n \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{7}_{3}Li$$

Borning qattiq fazasi struktura birligi sifatida B_{12} ikosaedrdan[58] iborat bo'laklaridan iborat (20 ta qirra). Ikosoedr (25.1-rasm) boridlar va gidridlarda qaytariladi.



25.1-rasm. Borning B_{12} ikosoedrini romboedrik shakl o'zgarishiga ega holatini kristalldagi uchunchi tartibli o'qqa nisbatan to'g'ridan (a) va perpendikular(b) tuzilishi. Ikosoedr o'zaro bir-biri bilan(3c2e) bog'langan.

Olinishi. Bor oksididan magniy yordamida qaytarish orqali olinadi:

$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$$

Kaliy tetraftorboratdan faol metallar, masalan, natriy bilan qaytarish orqali:

$$KBF_4 + 3Na = 3NaF + KF + B$$

---

[58] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-518 с.

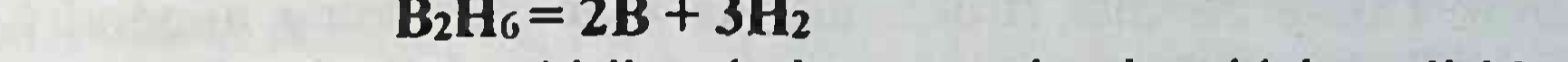
Toza bor uni ftoridini elektroliz qilib olinadi. Bunda vodorod ham hosil bo'ladi. Reaksiyada bormi tozaligi 99,5 % tashkil etadi.

Eng toza bor uning bromidini termik parchalab olinadi. Bunda reaksiya vodorod ishtirokida boradi:

$$2BBr_3 + 3H_2 = 2B + 6HBr$$

reaksiya 1000-2000^{0}C tantal simi katalizatorligida olib boriladi.

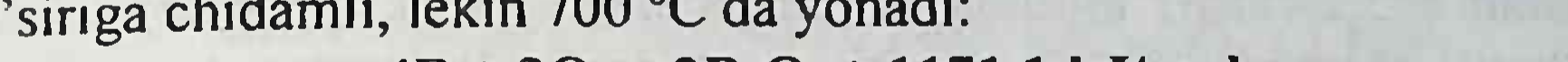
Kristall holatdagi bor olish uchun borning vodorodli birikmalarini parchalash ham mumkin:



$$B_2H_6 = 2B + 3H_2$$

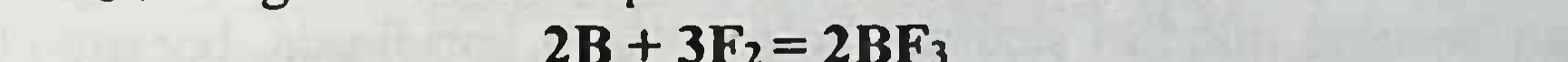
Ishlatilishi. Bor birikmalari neytronlarni ushlab qolishi yadro texnikasida katta ahamiyatga ega. Ulardan yadro jarayonlarini sekinlashtiruvchi modda sifatida qo'llaniladi.

Kimyoviy xossalari. Odatdagi haroratda bor havo kislorodi ta'siriga chidamli, lekin 700 ^{0}C da yonadi:



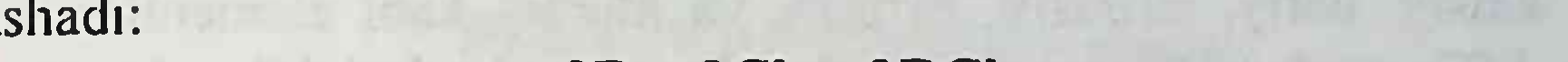
$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3 + 1171{,}1\ kJ/mol$$

Odatdagi sharoitda faqat ftor bilan oksidlanadi:



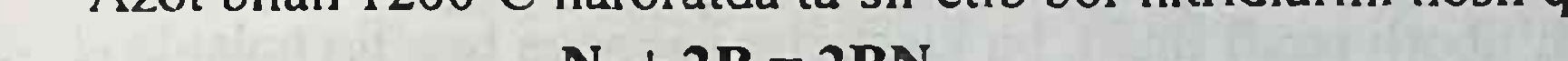
$$2B + 3F_2 = 2BF_3$$

Harorat (400°C) ta'sirida xlor, brom va oltingugurt bilan ta'sirlashadi:



$$2B + 3Cl_2 = 2BCl_3$$

Azot bilan 1200°C haroratda ta'sir etib bor nitridlarini hosil qiladi:

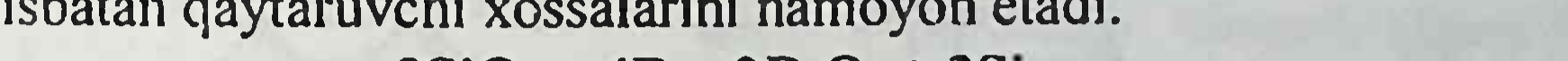


$$N_2 + 2B = 2BN$$

Bor ammiak bilan ta'sir etib ham bor nitridiga aylanadi:

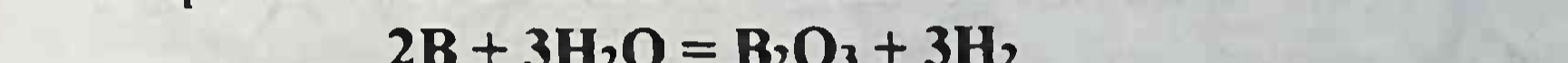
$$2B + 2NH_3 = 3H_2 + 2BN$$

Kuchli qizdirilganda bor aktivligi barqaror oksidlar (SiO_2, P_2O_5) nisbatan qaytaruvchi xossalarini namoyon etadi.



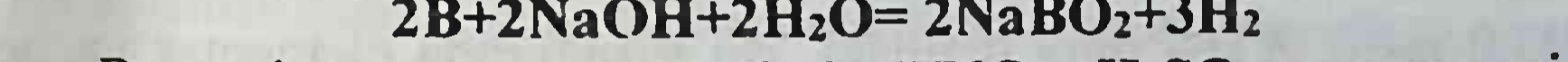
$$3SiO_2 + 4B = 2B_2O_3 + 3Si$$

Yuqori harorat ta'sirida suv bilan ta'sirlashib:



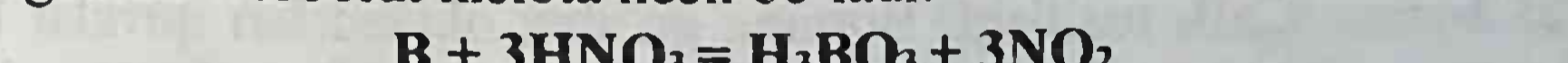
$$2B + 3H_2O = B_2O_3 + 3H_2$$

Bor ishqorlar bilan ham ta'sirlashib metaboratlarga aylanadi:

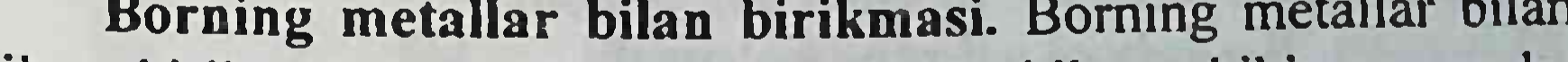


$$2B+2NaOH+2H_2O= 2NaBO_2+3H_2$$

Borga konsentrlangan va issiq HNO_3, H_2SO_4 va zar suvi ta'sir qilganida ortoborat kislota hosil bo'ladi.



$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2$$



$$2B + 3H_2SO_4 = 2H_3BO_3 + 3SO_2$$

Borning metallar bilan birikmasi. Borning metallar bilan hosil qilgan birikmalari boridlar deb ataladi. Boridlar tarkibi va xossalari juda xilma-xil hisoblanadi:

$$M_4B,\ M_2B,\ MB,\ M_3B_4,\ MB_2,\ MB_6.$$

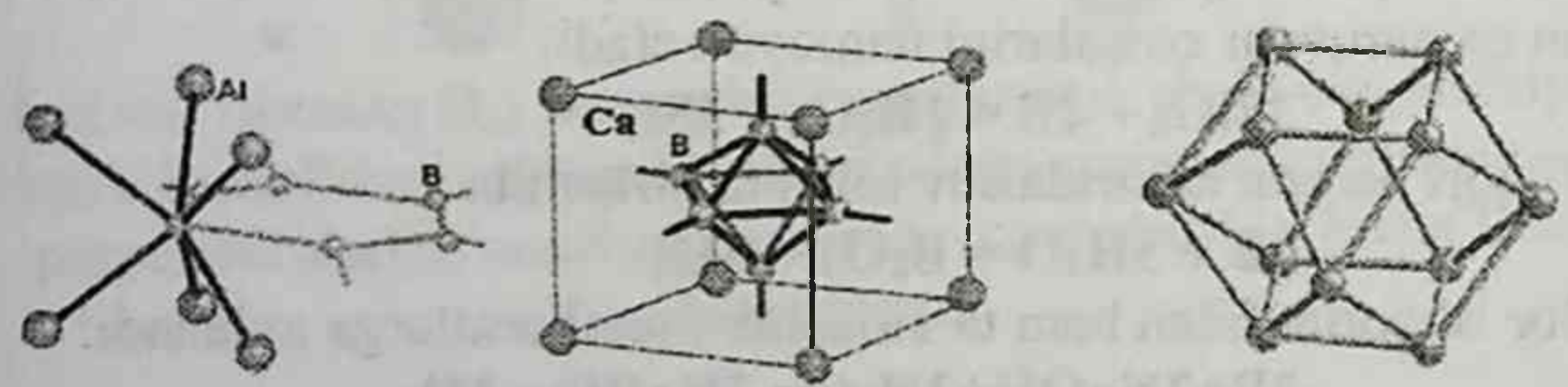
d-elementlar boridlari juda qattiq va issiqqa chidamli moddalar (2000-3000^{0}C) va kimyoviy barqaror: sirkoniy (**Zr_4B, ZrB, ZrB_2**); xrom (**Cr_4B, Cr_2B, CrB, Cr_3B_4, CrB_2**), titan, niobiy va tantal bilan borning qotishmalari reaktiv dvigatellari tayyorlashda ishlatiladi, ulardan gaz trubinalari tayyorlanadi. **ZrB_2**-3040°C da suyuqlanadi.

Borning metallar bilan o'zaro ta'siridan boridlar olinadi:

$$Ca(q) + 6B(q) \rightarrow CaB_6(q)$$

Boridlar xilma-xil tuzilishga ega: zanjir, tekis, bukilgan to'rlar va klasterlar. Oddiy boridlar strukturalarida agar metallning miqdori ko'p bo'lsa, bor B^{3-} holatida mavjud bo'ladi. Ana shu holatda Me_2B turdagi birikmalarga metallar 3 d-qatorning o'rtalari yoki oxiridagi elementlar (marganesdan nikelgacha) olinishi mumkin. MeB_2 boridlarning strukturalarida[59] yassi yoki egiladigan olti burchakli to'rlardan iborat tuzilishni (25.2-rasm) alohida e'tiborga olish kerak. Shunday xildagi boridlarni aluminiy va 3 d-blok boshidagi elementlar (scandiydan marganesgacha) va uran hosil qiladi. MeB_6 va MB_{12} formulaga ega bo'lgan borning miqdori sezilarli ko'p bo'lgan boridlarda, bor atomlari murakkab ko'p qirrali to'rlardan iborat bog'lanishlar hosil qiladi. Natriy, kaliy, kalsiy, bariy, stronsiy, evropiy va itterbiy kabi elementlar hosil qilgan MB_6 turdagi birikmalarda B_6 oktaedri qirralari bilan bog'lanib kub panjara hosil qilgan (25.3-rasm).

E'tiborli tarafi shuki, bu klasterlar kationga bog'liq holatda -1, -2, -3 zaryadga ega bo'ladi. MB_{12} birikmalari bo'lsa kubooktaedrlardan iborat to'r (25.4-rasm) hosil qiladi (ikosoedrlar emas). Bunday boridlarga f-blok boridlarni misol ko'rsatish mumkin.



25.2-rasm. AlB_2 ning tuzilishi. Bu strukturada elementar yacheykaga kirmaydigan borning geksagonal qavati ko'rsatilgan.

25.3-rasm. CaB_6 tuzilishi. Borning qo'shni oktaedrlari qirralar bilan bog'langan. Kristall CsCl ning analogi hisoblanadi. Borning markaziy oktaedri 8 ta Ca atomi bilan bog'langan.

25.4-rasm. B_{12} kubooktadrning ko'rinishi.

---

[59] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 337.

Gidroboratlar. Ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining tetragidroboratlari ion tuzilishli birikmalar, ular tuzlarni eslatadi. **$Na[BH_4]$** oq kristall modda bo'lib suvda yaxshi eriydi. Bu birikma borning trimetilefiri bilan natriy gidridi orasidagi reaksiyadan olinadi:

$$B(OCH_3)_3+4NaH = Na[BH_4]+ 3CH_3ONa$$

Ishqoriy metallardan boshqa, masalan, aluminiy tetragidroborati **$[Al(BH_4)_3]$** kovalent tabiatlidir.

Borning galloidli birikmalari. **BF_3** gaz (suyuql. harorati-127°C), **BCl_3** (qayn. harorati-12,5°C), va **BBr_3** suyuqlik (qayn. harorati 90°C) va **BI_3** qattiq modda (suyuql. harorati 43°C). Borning trigalogenidlari Luis kislotalariga kiradi. Kislotalik Luis bo'yicha ushbu qatorda ortib boradi: ($BF_3<BCl_3<BBr_3$). Bu o'zgarish elektromanfiylikka teskari bog'langan.

BF_3 bor oksidi va kislotali sharoitda **CaF_2** ta'siridan olinadi:

$$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 = 2BF_3 +3CaSO_4 +3 H_2O$$

Yuqori haroratda bor oksidiga ko'mir ta'sir ettiriladi:

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO$$

BF_3 va **BCl_3** organik kimyoda katalizator sifatida ishlatiladi. Borning galloidli birikmalari gidrolizga uchraydi:

$$BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl$$

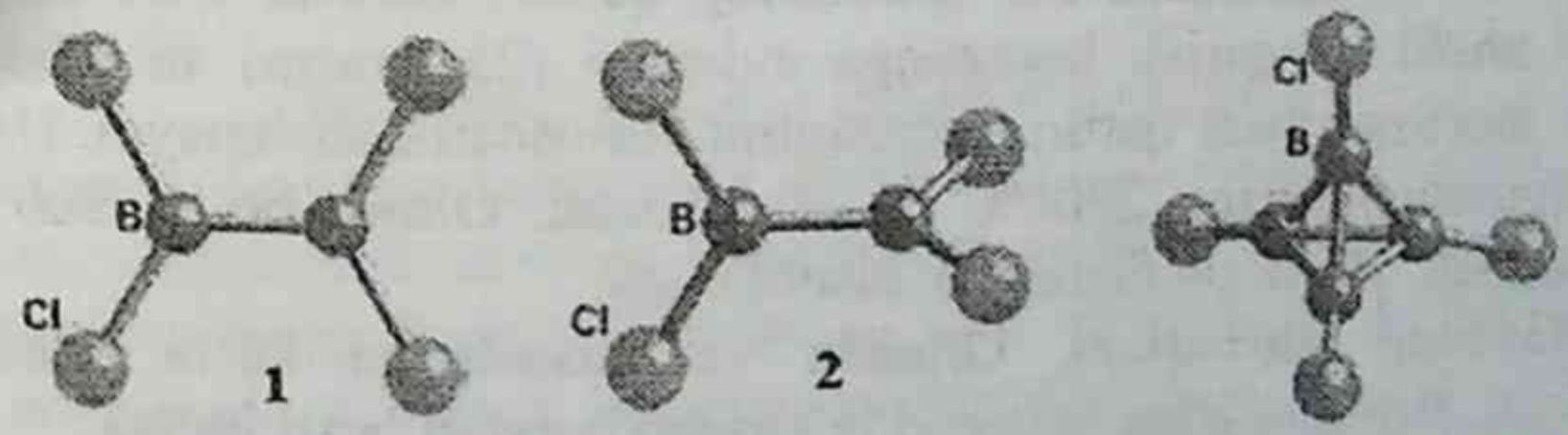
Bor ftoridining gidrolizlanishidan vodorod tetraftorborat hosil bo'ladi:

$$4BF_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3H[BF_4]$$

BF_3 ning Grinyar reaktivi (yoki litiy organik birikma) bilan ta'siridan agar Grinyar reaktivi mo'l olinsa tetraalkil yoki tetraaril boratlar hosil qiladi:

$$BF_3 + Li_4(CH_3)_4 =Li[B(CH_3)_4] + 3LiF$$

Borning B – B bog'lari tutgan galogenidlari olingan. Ularni ichida B_2X_4 birikmalari (25.5-rasm) mashur, bu yerda X= F, Cl va Br. Borning tetraedrik klasteri – B_4Cl_4 ham olingan (25.6-rasm). B_2Cl_4 molekulasi qattiq fazada yassi holatda (25.5-rasm 1)bo'lsa, bug' holatda ikki xil fragmentga ega (25.5-rasm 2). Bu farq shundaki, B-B bog'i oddiy bog' bo'lganda aylanish oson. B_2Cl_4 reaksion qobiliyati yuqori uchuvchan suyuqlik.



25.5-rasm. B_2Cl_4 ning tuzilishi.
25.6-rasm. B_4Cl_4 tuzilishi.

B_2Cl_4 olish usullaridan biri gaz holatdagi BCl_3 ga xlor atomlarini yutuvchi sifatida olingan simob bug'lari ishtirokida elektr zaryadlarini ta'sir ettirishdir. Spektroskopik usullarni ko'rsatishicha BCl_3 ga elektronlar oqimi yuborilganda B_2Cl_4 hosil bo'ladi:

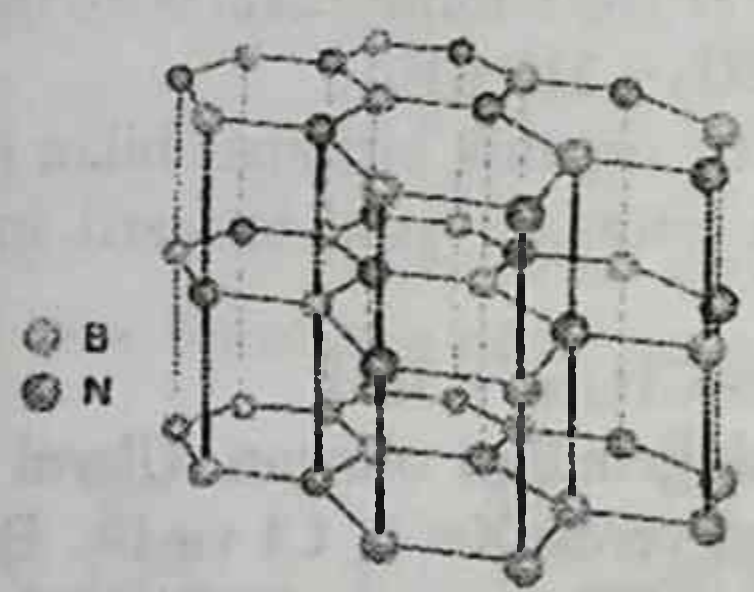
$$BCl_3(г) \rightarrow BCl(г) + 2Cl(г)$$

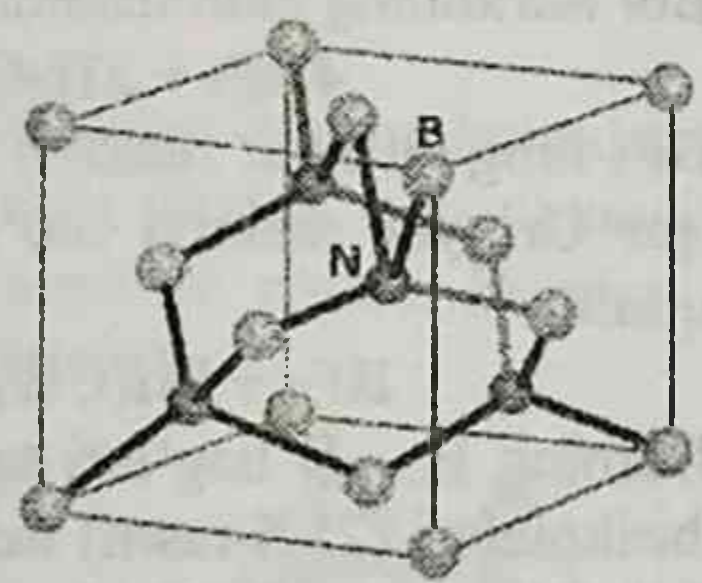
Xlor atomlari simob bug'lari bilan ushlab qolinganida qattiq holatda Hg_2Cl_2 hosil bo'lib, avval BCl fragmentlari, keyin esa BCl_3 undan B_2Cl_4 molekulalari hosil bo'ladi.

Borning anion komplekslari. **$Na[BF_4]$** natriy tetraftorborat, **$K[BF_3OH]$** ftorgidroksoborat, **$K[BH_4]$** kaliy tetragidroftorborat, **$K[BF_3H]$** kaliy triftorgidroborat va boshqalar. Tuzilishi jihatdan perxloratlarga o'xshaydi.

Bor nitridlari [60]. BN- oq rangdagi geksagonal shakl o'zgarish. Tuzilishi graftga o'xshaydi, lekin oq rangda. Shuning uchun ham oq grafit deyiladi.

Geksagonal shakl o'zgarishda bor va azot atomlari halqada ketma-ket takrorlanadi (25.7-rasm). Bor nitridi yarim o'tkazgich xossasiga ega. Birikmada zichlanish qavatlari qisman musbat zaryadlangan bor atomi va qisman manfiy zaryadlangan azot atomi orasida yuzaga kelgan.





25.7-rasm. Bor nitridining geksagonal strukturasi.
25.8-rasm. Bor nitridining kub fazasini tuzilishi.

2000 °C haroratda bor nitridining qavatli tizilishi qora rangdagi kristall shakl o'zgarish borazonga aylanadi (25.8-rasm) va elbor deb ataladi. Borazon juda qattiq va qattiqligi olmosdan qolishmaydi. Havoda qizdirilganda borazon 2000°C da oksidlanadi. Olmos bo'lsa 900°C da yonib ketadi. Borazon dielektrik hisoblanadi.

Borning gidridlari. Olinishi va xossalariga ko'ra silanlarga o'xshaydi. Bor xloridiga vodorod ta'siridan boretan hosil bo'lsa:

---

[60] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-525 с.

$$2BCl_3 + 6H_2 = \underset{\text{bor etan – gaz}}{B_2H_6} + 6HCl$$

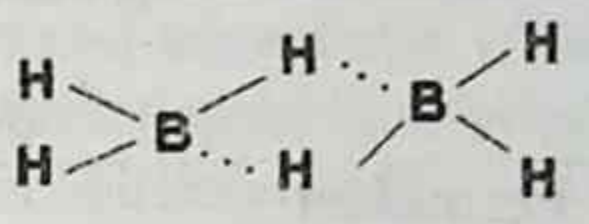
Bor xloridiga natriy gidridi ta'sirida ham boretan hosil bo'lib:

$$2BCl_3 + 6NaH = B_2H_6 + 6\,NaCl$$

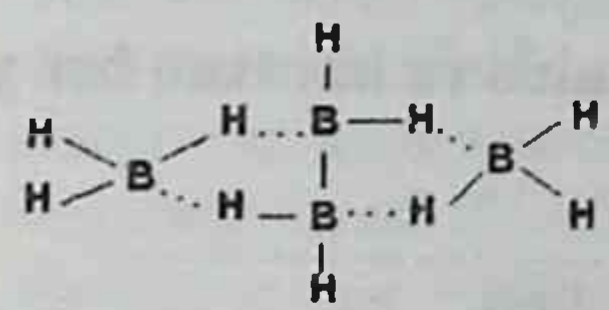
Faol boridlarning kislotalar bilan ta'siridan bo'lsa, boranlar aralashmasi va ko'proq borbutan olinadi:

$$6MgB_2 + 12HCl = H_2 + \underset{\text{borbutan}}{B_4H_{10}} + 6MgCl_2 + 8B$$

B_2H_6 ikki yadroli birikma, gaz modda (qayn. harorati -92,5°C,25.9-rasm):

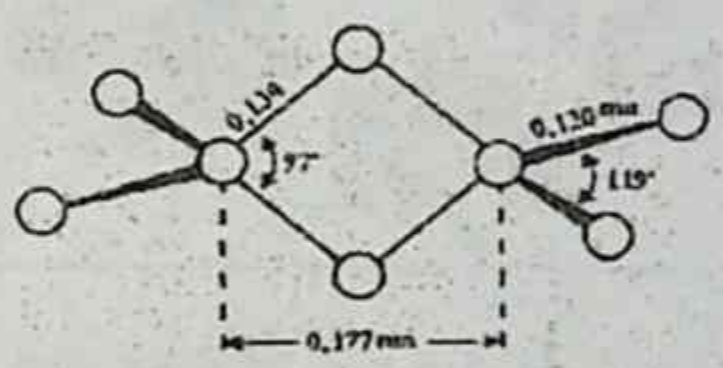


Boretan



Borbutan

B_4H_{10} (BH_3* B_2H_4* BH_3) tarkibli birikma deyilishi mumkin. Borbutan 18°C da qaynaydigan gaz:



25.9-rasm. Boretan molekulasining tuzilishi.

Borovodorodlar kimyoviy faol bo'lib, havoda o'z-o'zidan oksidlanadi va ko'p issiqlik chiqaradi (masalan, B_2H_6-2025 kJ/mol issiqlik ajralsa, C_2H_6 yonganda-1425 kJ/mol).

Borning gidridlari suv ta'sirida parchalanib vodorod hosil qiladi:

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$$

Ko'p borovodorodlar qo'lansa hidga ega va juda zaharli birikmalardir.

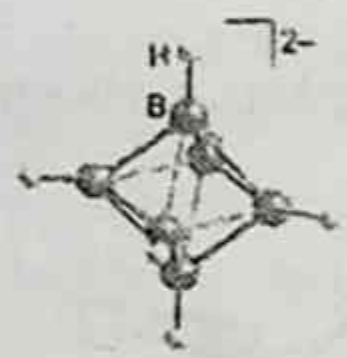
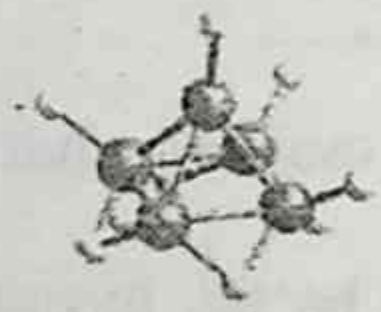
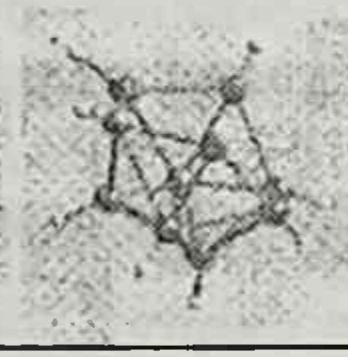
$$3Na[BH_4] + 4BF_3 = 2B_2H_6 + 3Na[BF_4]$$

Yuqori boranlar turli-tuman shakllarga ega: qushlar uyasi, qafas, kapalak, o'rgimchak to'ri va boshqalarni eslatadi. Bunday molekular elektron yetishmaydigan birikmalar va Luis strikturalari asosida tusuntirib bo'lmaydi. Poliedrik boranlar va bor gidridlari B_nH_{n+4} va B_nH_{n+6} formulaga ega, shuningdek yopiq tuzulishga ega bo'lgan poliedrlar - $[B_nH_n]^{2-}$ ham mavjud.

Tarkibida n+1 elektronga ega bo'lgan va formulasi $[B_nH_n]^{2-}$ mos keladigan zarrachalar[61] **klozo-strukturaga** ega bo'lib, bu nom yunonchadan "qafas" ma'nosini beradi. Bu strukturada bor atomlari yopiq deltaedrning cho'qqilarida turadi va B – H – B bog'lari yo'q. Bunda n qiymati 5 dan 12 gacha bo'lgan anionlar qatori ma'lum bo'lib, ular trigonal bipiramidal ion $[B_5H_5]^{2-}$, oktaedrik $[B_6H_6]^{2-}$ va iksoedrik $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ holatlarda bo'lishi ma'lum. Klozo-borgidridlar ionlari va ularning analoglari karboranlar ichida termik barqarorligi va reaksion qobiliyatining pastligi bilan ajralib turadi.

Klozo, nido va baraxno bor gidridlari va ularning analoglari[62]

25.2-jadval

Bor gidridlari	Formulasi
Klozo-$B_6H_6]^{2-}$ $[B_6H_6]^{2-}$ $[B_{12}H_{12}]^{2-}$	
Nido-$[B_5H_9]$, $[B_7H_11]$, $[B_{11}H_{15}]$	
Arahno-$[B_4H_{10}]$, $[B_7H_{16}]$, $[B_{11}H_{24}]$	

Borning klasterlari umumiy formulasi B_nH_{n+4} va n + 2 juft elektronlar bilan birga nido-strukturaga ega. Bu nom lotin tilidagi "nido"

---

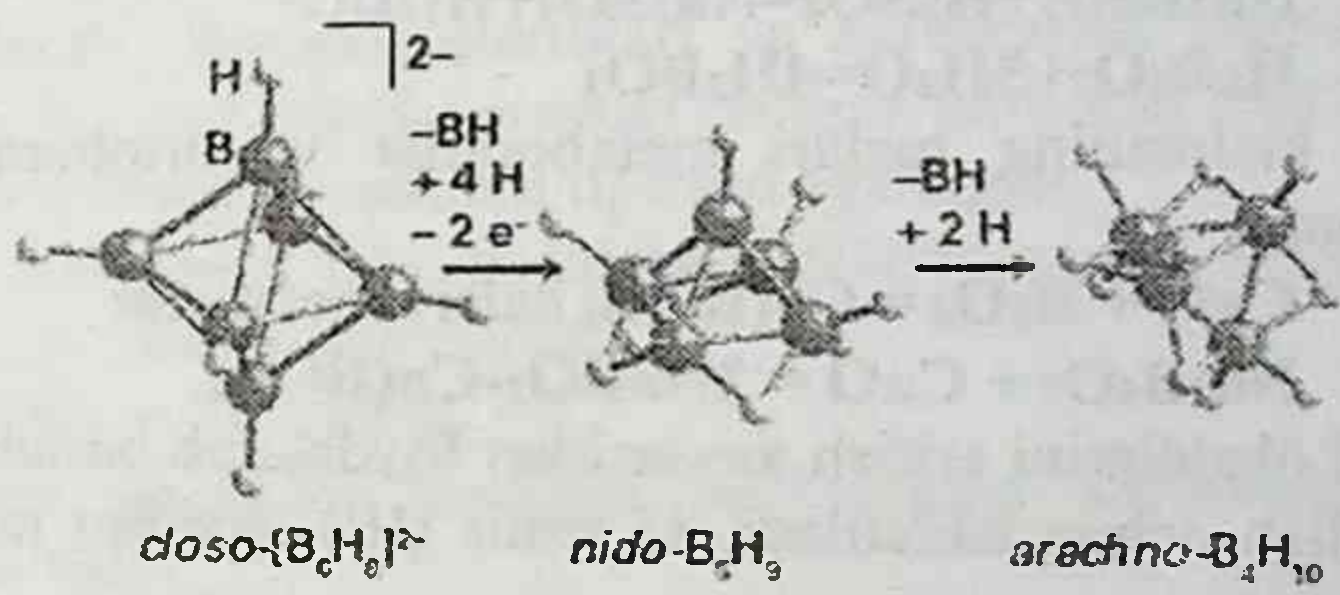
[61] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-533 с.

[62] Shriver and Atkins. Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 329-330.

"uya" ma'nosini beradi. Nido-birikmalar klozo-boranlarning hosilasi deb qarash kerak. Bunda klozo-boranlar bitta cho'qqisini yo'qotsa, ular nido boranlarga aylanadi. Misol sifatida $[B_5H_9]^-$ (25.2-jadval).Termik barqarorligiga ko'ra nido-boranlar klozo va araxno-boranlar orasidagi joyni egallaydi.

Umumkiy formulasi B_nH_{n+6} va n + 3 elektron juftga ega bo'lgan klasterlar araxno-strukturaga ega. Bu nom yunon tilidan "o'rgimchak" ma'nosini beradi va strukturalar buzilgan o'rgimchak to'rini eslatadi. Ularning tuzilishi klozo-boranlardagi ikkita choqqini yo'qolishidan hosil bo'ladi. Bu birikmalarda B-H-B bog'lari doim mavjud. Araxno-boranlarga misol qilib, pentaboranni olish mumkin (B_5H_{11}, 25.2-jadval). Boshqa araxno-boranlarga o'xshash pentaboran xona sharoitida beqaror va juda reaksion qobiliyati yuqori birikmalarga kiradi (25.10-rasm).

Klozo-birikmalardan nido-ga, ulardan araxno-birikmalarga o'tish quyidagi sxemada juda yaxshi ko'rinadi:



25.10-rasm. Klozo-birikmalardan-nidi birikmalarga va undan araxno-birikmalarga o'tish.

Nido-birikmalar klozo-sturkturalardan BH-guruhini olib tashlash va 4 ta vodorod atomi qo'shish hamda birkmani oksidlanishidan hosil bo'ladi. Bunday struktiralarda bor atomi anchagina ko'p.

Bor angidridi ikki xil allotropik shakl o'zgarish holatida uchraydi. Ulardan biri kristall bor angidridi (suyuql. harorati 450°C). Borning kislorod bilan ta'siridan yoki ortoborat kislotani suvsizlantirish orqali olinadi. Juda issiqqa chidamli modda. Suvda erib ortoborat kislotani hosil qiladi:

$$B_2O_3+3H_2O=2H_3BO_3$$

Borning kislotalari. Ortoborat kislota (H_3BO_3) oq kristall modda. Ortoborat kislota suvda kam eriydi, harorat ortishi bilan eruvchanligi ortib boradi. Juda kuchsiz kislota hisoblanadi. Odatdagi kislotalardan farqli ravishda, undan proton ajralishi OH^- ionlarini birikishi hisobiga bo'ladi:

$$B(OH)_3 + H_2O = H^+ + [B(OH)_4]^-$$

Juda kuchsiz kislota 20°C da dissotsialanish konstantasi

$K_1=6\cdot10^{-10}$; $K_2=2\cdot10^{-13}$; $K_3=2\cdot10^{-14}$. Bu kislota H_2CO_3 va H_2S dan ham kuchsiz.

Qizdirilganda H_3BO_3 suv ajratib metaborat kislotaga (HBO_2) ga aylanadi:

$$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O \rightarrow B_2O_3 + H_2O$$

Agar issiq buraga sulfat kislota qo'shilsa, ortoborat kislota hosil bo'ladi.

$$Na_2B_4O_7 + 5H_2O + H_2SO_4 = 4H_3BO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

H_3BO_3 ni mo'l miqdorda ishqor bilan neytrallanishda **-B-O-B-** bog'lari hosil bo'ladi va bura hosil bo'ladi:

$$4H_3BO_3 + 2NaOH + 3H_2O = Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$$

Buraning kislotalar bilan ta'siridan avval $H_2B_4O_7$ tetraborat kislota hosil bo'lib, uning girolizlanishi tufayli ortoborat kislotaga o'tadi:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2B_4O_7$$

$$H_2B_4O_7 + 5H_2O = 4H_3BO_3$$

Borat kislotaning tuzlari metaboratlar va ortoboratlar polimer tuzilishga ega:

$CaO + B_2O_3 = Ca(BO_2)_2$ kalsiy metaborat

$$Na_2B_4O_7 + CaO = 2NaBO_2\cdot Ca(BO_2)_2$$

Metall oksidlarini eritish xossasidan foydalanib buradan metallarni payvand qilish uchun ishlatiladi. U temir (III) oksidini metaboratlarga aylantiradi:

$$3Na_2B_4O_7 + Fe_2O_3 = 6NaBO_2 + 2Fe(BO_2)_3$$

Buraninig gidrolizlanishi ikki bosqichda amalga oshadi:

$$Na_2B_4O_7 + 3H_2O = 2NaBO_2 + 2H_3BO_3$$

$$NaBO_2 + 2H_2O = NaOH + H_3BO_3$$

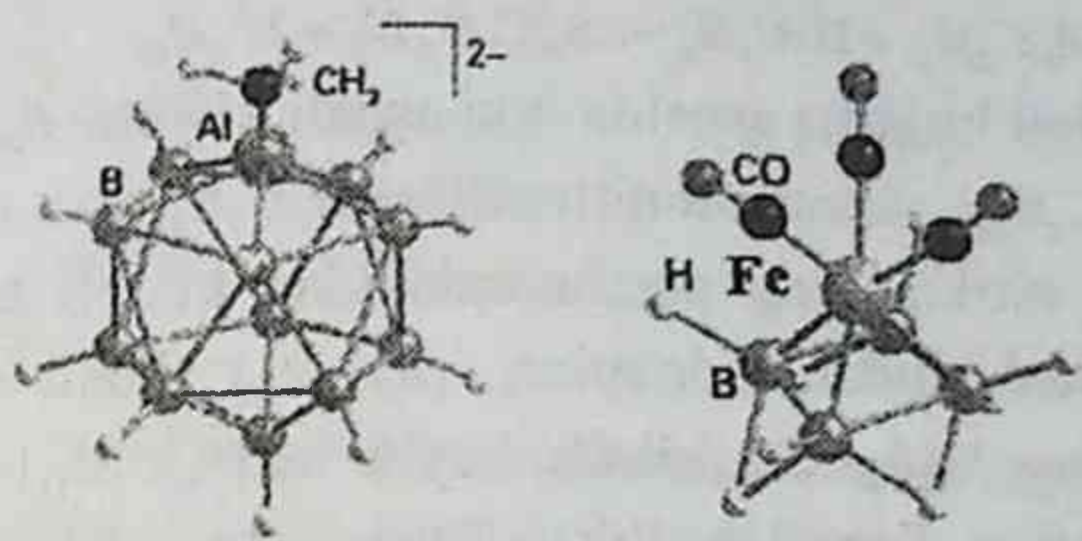
Ortoborat kislota spirtlar bilan konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda murakkab efirlar hosil qilib, olingan birikma (borning trietil efiri) yashil alanga berib oson yonadi:

$$H_3BO_3 + 3C_2H_5OH = B(OC_2H_5)_3 + 3H_2O$$

Metallboranlar va karboranlar. Ko'pdan ko'p metalloboranlar olingan. Bu birkmalar boring klasterlari hisoblanadi. Trimetilalluminiyning $Na_2[B_{11}H_{13}]$ bilan ta'siri natijasida ikosoedr holatdagi bor to'plami bo'lgan metalloboran olingan. Bu birikma $Na_2[B_{11}H_{11}AlCH_3]$ formulaga ega va unung strukturasi 25.11-rasm.

$$2[B_{11}H_{13}]^{2-} + Al_2(CH_3)_6 \rightarrow 2[B_{11}H_{11}AlCH_3]^{2-} + 4CH_4$$

B_5H_9 ni $Fe(CO)_5$ bilan qizdirish natijasida formulasi $[Fe(CO)_3B_4H_9]$ metalloboran hosil bo'ladi (25.12-rasm).



25.11-rasm. $[B_{11}H_{11}AlCH_3]^{2-}$ klozo strukturasi[63].

25.12-rasm. Temirning bor klasteri bilan hosil qilgan birikmasining $[Fe(CO)_3B_4H_9]$ tuzilishi.

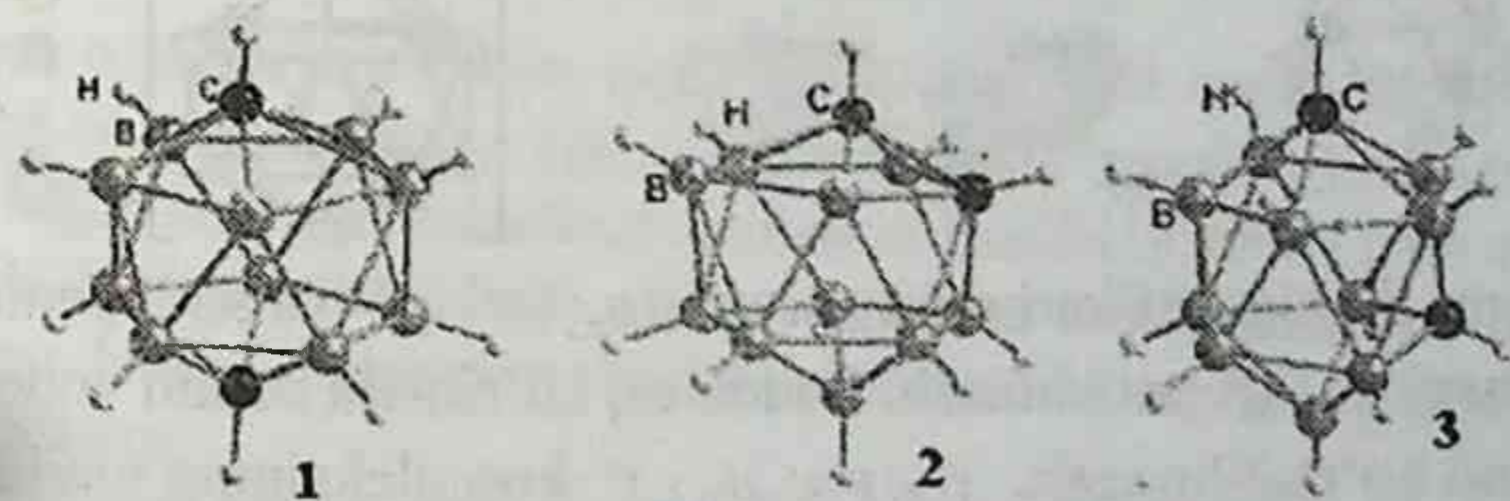
Karboranlar tarkibida bor va uglerod atomlari saqlaydigan ko'pdan kop birikmalardir. Borning gidridlari va karboranlar orasida ma'lum o'xshashliklar mavjud. $[B_6H_6]$ analogi bo'lgan karboran $[B_4C_2H_6]$ bo'lib unda bor atomlarining bir qismini uglerod egallagan.

Klozo-karboranlar ikki bosqichda dekoborandan ikkita vodorod atomini tioefirga almashtirib olinadi:

$$B_{10}H_{14} + 2SEt_2 \rightarrow B_{10}H_{12}(SEt_2)_2 + H_2$$

Alkinlarni (asetilen) tioefirga birikishidan karboranlar (25.13-rasm) hosii bo'ladi:

$$B_{10}H_{12}(CEt_2)_2 + C_2H_2 \rightarrow B_{10}C_2H_{12} + 2SEt_2 + H_2$$



25.13-rasm. Karboranlarning strukturasi:
1-klozo-1,12-$B_{10}C_2H_{12}$; 2-klozo-1,2-$B_{10}C_2H_{12}$; 3-klozo-1,7-$B_{10}C_2H_{12}$.

Tashqi omillar ta'sirida bu izomerlarning biri ikkinchisiga o'tishi mumkin.

---

[63] T.D.Getman, S.G.Shore, Inorganic Chemistry, 27, 1998, p.3439-3440.

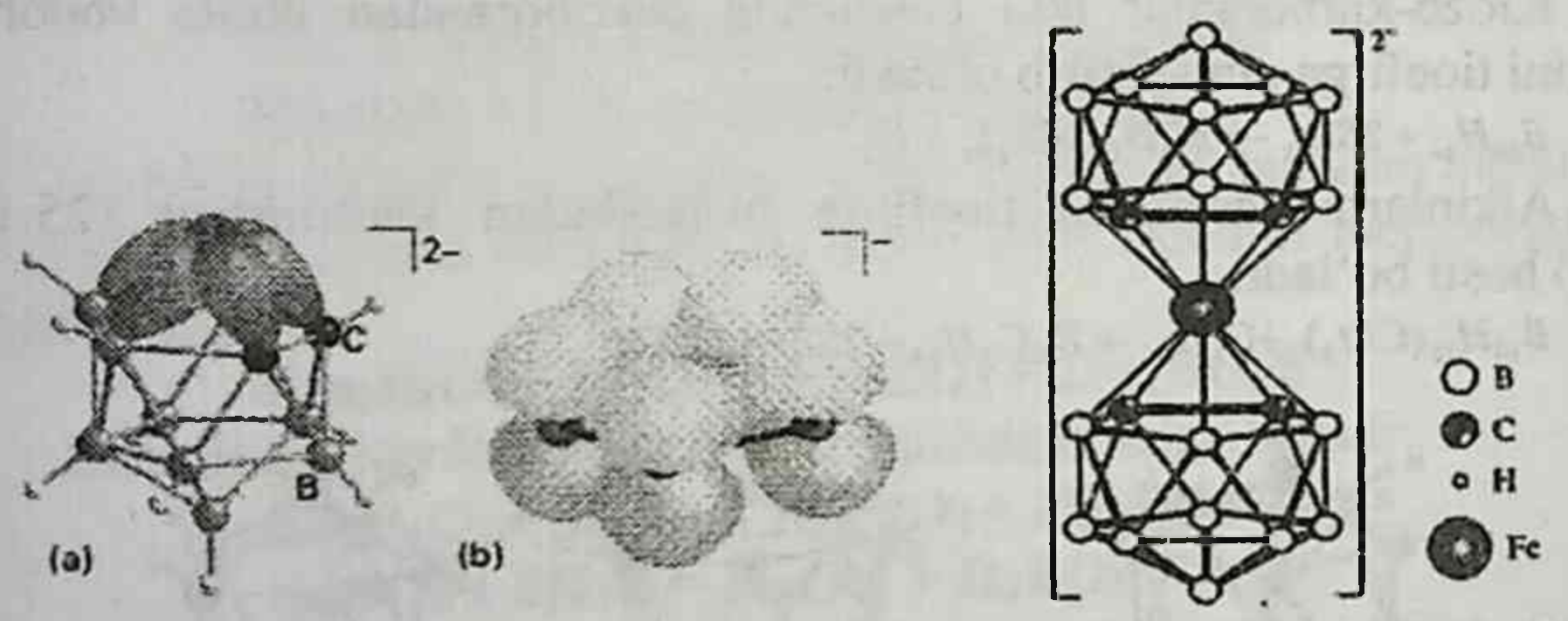
1,2- $B_{10}C_2H_{12}$, – karborandagi uglerod bilan bog'langan vodorod atomlari kuchsiz kislota xossasiga ega, shuning uchun uning litiyli hosilasi butillitiy bilan reaksiyasi naijasida olinadi:

$$B_{10}C_2H_{12} + 2LiC_4H_9 \rightarrow B_{10}C_2H_{10}Li_2 + 2C_4H_{10}$$

Ana shu dilitiyli birikma asosida ikki asosli kislota- $B_{10}C_2H_{12}(COOH)_2$; diiodkarboran - $B_{10}C_2H_{12}I_2$; hamda dinitrozillar - $B_{10}C_2H_{12}(NO)_2$ olingan.

1,2- $B_{10}C_2H_{12}$ birikmaning parchalanishidan kuchli asos va uning NaH bilan protonlashishidan nidoanion -$[B_9C_2H_{11}]^-$ hosil qilingan. 1,2- $B_{10}C_2H_{12}$ birikmasidan $Na[B_{10}C_2H_{11}]$olinib, keyin $Na_2[B_{10}C_2H_{11}]$ aylantirilgan. $[B_{10}C_2H_{11}]^{2-}$ juda yaxshi ligand bo'lib, siklogeksan analogi hisoblanadi (C_6H_{12}). Lekin kompleks birikmalarda ozini siklopentadienilga($C_5H_5^-$) o'xshash reaksiyalarga kirishadi. Bu birikma metallorganik kimyoda temirning kompleks birikmalarini olishda (25.14-rasm) suvsiz erituvchilarda keng qo'llaniladi (tetragirofuranda):

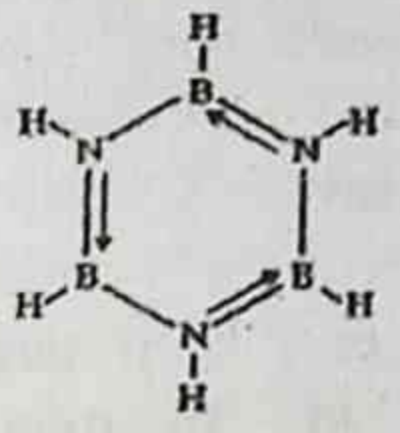
$$2Na_2[B_9C_2H_{11}] + FeCl_2 \rightarrow 2NaCl + Na_2[Fe(B_9C_2H_{11})_2]$$
$$2Na[C_5H_5] + FeCl_2 \rightarrow 2NaCl + [Fe(C_5H_5)_2]$$



25.14-rasm. Siklogeksilkarboran anioni $[(B_9C_2H_{11})_2]^{2-}$ va siklopentadiyen anionlarni $[C_5H_5]^-$ solishtirish. Soddaroq ko'rinishi uchun vodorod atomlari ko'rsatilmagan. $[Fe(B_9C_2H_{11})_2]^{2-}$ kompleksining tuzilishi.

Bor organik birikmalar. Oxirgi paytlarda bororganik birikmalar katta ahamiyatga ega bo'lmoqda. Ularda **B-O-B, -B-N-B-, B-R-B, B-S-B** kabi bog'lanishlar ma'lum. Masalan, $B_3N_3H_6$ borazol, juda qiziqarli, rangsiz suyuqlik (suyuql. harorati-58°C, qayn.harorati 55°C). Tarkibi va strukturasi benzolga o'xshaydi. Shuning uni "anorganik benzol" deb yuritiladi (25.15-rasm). Xuddi shunaqa birikmalar difenil va naftalinga

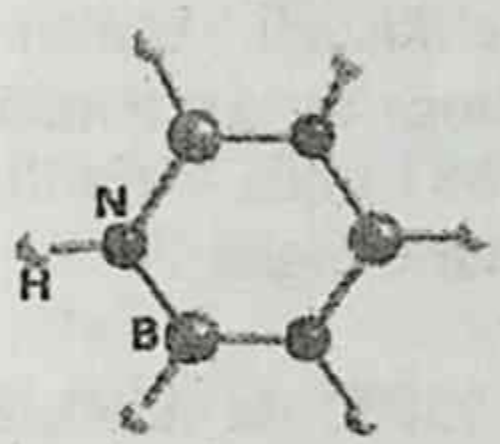
o'xshagani ham olingan. Bu moddalar raketa yoqilg'isi sifatida ishlatiladi.

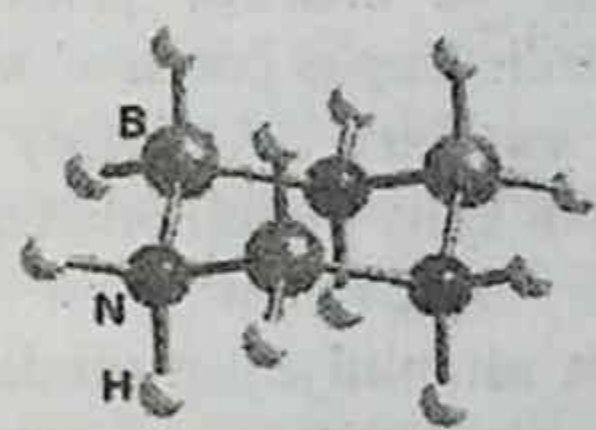


CH_3-CH_3	CH_2=CH_2	CH=CH
H_3B-NH_3	H_2B=NH_2	BH=NH
borazan	borazen	borazin

Borning azot bilan birikmalari uglevodorodlarga o'xshaydi:

B-N dagi to'rtinchi bog' sp^3 gibridlanish tufayli yuzaga kelgan. Bunda azotning bog'lanmagan elektronlar jufti va borda sp^3 gibrid orbital hosil qilishda ishtirok etadi. Borazan - H_3B-NH_3 (qattiq modda) dipol momenti 5,1 D. Borazen yoki aminoboran oson siklogeksan analogi (25.16-rasm) $B_3N_3H_{12}$ aylanadi[64].





25.15-rasm. Borazolning $B_3N_3H_6$ tuzilishi.
25.16-rasm. Siklogeksanning struktura analogi $B_3N_3H_{12}$.

Bor birikmalari ichida qondagi xolesterinni qayta tiklaydigan va saratonga qarshi faollikka ega bo'lgan hamda propion kislotasiga o'xshash bo'lgan birikma aminokarboksiboran H_3NBH_2COOH ham ma'lum.

Tibbiyotda ishlatilishi. Tibbiyotda bor birikmalaridan ortoborat kislota va bura tashqaridan ishlatish uchun antiseptik modda sifatida tavsiya etilgan.

Ortoborat kislotaning lipidlarda yaxshi erishi lipid membranalari orqali hujayralarga tez kirib borishiga sabab bo'ladi. Ana shu sababli oqsillarning denaturatsiyasi ro'y berib mikroorganizmlar halok bo'ladi.

Buraning aniseptik xossasi ham uning gidrolizlanishidan ortoborat kislota hosil bo'lishiga asoslangan.

---

[64] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 336.

Bor hayotiy muhim mikroelementlardan hisoblanadi. U o'simliklarda uglevodlar va oqsillar almashinuviga ta'sir etadi. Paxta, kanop, meva va sabzavotlar ayniqsa borga muhtoj hisoblanadi. Bor yetishmasligi ana shu o'simliklarning urug'ga zarar yetkazadi.

25.2. Aluminiy va uning birikmalari

Tabiatda uchrashi. Aluminiy yer sharida eng ko'p tarqalgan metallardan biridir. U tuproqni, dala shpati, sluda va juda ko'p minerallarni tarkibiga kiradi.

Al_2O_3 korund, rubin, sapfir, ortoklaz, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, $Na_3[AlF_6]$ kriolit, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ kaolin, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ boksit, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ nefelin, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ alunit va juda ko'p alumosilikatlar ma'lum.

Aluminiyning faqat bitta izotopi barqaror bo'lib u $_{13}{}^{27}Al$ (100%).

Fizikaviy xossalari. Oq kumush rang metall (suyuql. harorati 660°C), issiqlik va elektrni yaxshi o'tkazadi. Undan ingichka sim tayyorlasa bo'ladi. Yupqa parda va kukunga oson o'tkazilishi mumkin.

Olinish usullari. Aluminiy 1887-yilda Viyoller tomonidan aluminiy xloridni kaliy metali bilan qaytarib olgan:

$$AlCl_3 + K = 3KCl + Al$$

Texnikada aluminiyning olinishi 950°C da Al_2O_3(8%) suyuqlanmasini elektroliz qilishga asoslangan. Bunda erituvchi sifatida $Na_3[AlF_6]$ (92%) –kriolit ishlatiladi. Elektrolizyor katod vazifasini, anod sifatida ko'mir ishlatiladi. Aluminiyning zichligi kichik bo'lgani uchun u idish tubida yig'iladi:

$$Al_2O_3 \leftrightarrow Al^{3+} + AlO_3^{3-}$$

$$2Al_2O_3 = 4Al + 3O_2$$

$$K(-)\ Al^{3+} + 3e \rightarrow Al^{o}$$

$$A(+)\ 4AlO_3^{3-} - 12e \rightarrow 2Al_2O_3 + 3O_2$$

Elektroliz paytida anchagina miqdor uglerod sarf bo'ladi.

Agar boksitlar yuqori haroratda temir (III) oksidi bilan aralashtirilganda ham, avval Al_2O_3 eritmaga o'tadi:

$$Al_2O_3 + 3H_2O + 6NaOH = 2Na_3[Al(OH)_6]$$

Temir oksidi va boshqa aralashmalar cho'kmada qoladi, eritmadan karbonat angidrid o'tkazib $Al(OH)_3$ olinadi:

$$2Na_3[Al(OH)_6] + 6CO_2 = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O$$

Olingan gidroksid quritilib suvdan ajratiladi:

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

Tozalangan oksid vannaga solinadi va toza aluminiy olinadi. Quruq usul:

$$Al_2O_3 + 2Cr(OH)_3 + 2Na_2CO_3 = 2Al + 2Na_2CrO_4 + 3H_2O + 2CO_2$$

Ishlatilishi. Aluminiy zar qog'ozi oziq- ovqat va farmatsevtika sanoati uchun o'rov materiali sifatida juda katta amaliy ahamiyatga ega.

Toza aluminiydan o'tkazgichlar tayyorlanadi. Undan yengil va pishiq qotishmalar olinadi. Qotishmalariga dyuraluminiy (94%-**Al**,4% **Cu**,05% dan **Mg Mn, Fe** va **Si**), silumin (85-90% **Al**, 10-14% **Si**, 0,1% **Na**) kiradi. Aluminiy asosida bo'yoqlar olinadi.

Kimyoviy xossalari. Havo kislorodi bilan oksidlanadi va uni sirtida $0,101*10^{-4}$ sm yupqa oksid parda qoplagan bo'ladi, bu uni keyingi oksidlanishdan saqlaydi. Al_2O_3 bir necha allotropik shakl o'zgarishlarga ega. Ularning ichida korund o'tga chidamli va yuqori suyuqlanish haroratiga ega (suyuql. harorati 2050°C). Qattiqligi jihatidan olmosga yaqinlashadi. Kristall Al_2O_3 kimyoviy jihatdan ancha barqaror suv va kislotalar bilan ta'sir etmaydi.

Agar aluminiy sirti kuchli oksidlovchilar (kons.HNO_3, $K_2Cr_2O_7$) bilan ta'sir ettirilsa metallning korroziyaga chidamliligi yanada ortadi. Aluminiy idishlarda nitrat kislota saqlash va tashish mumkin.

Aluminiy suyultirilgan xlorid kislota bilan ta'sirlashib:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$$

Konsentrlangan nitrat kislota odatda aluminiyni passivlashtiradi. Sulfat kislota bilan aluminiy asosli tuzlar hosil qiladi. Aluminiy ishqorlarda eriganida:

$$2Al + 6H_2O + 6KOH = 3H_2 + 2K_3[Al(OH)_6]$$

Aluminiyning kislorod bilan ta'sirlanishi juda tez boradi:

$$2Al + 1,5O_2 = Al_2O_3 + 1653,1\ kJ/mol.$$

Bunda harorat 3000-3500°C gacha ko'tariladi va atrofga ultrabinafsha nurlar tarqaladi.

1859-yil N.N. Beketov aluminiyni metallarni oksidlaridan qaytarish uchun ishlatdi. Bu usul aluminotermiya deyiladi. Agar 1 mol atom kislorodga to'g'ri keladigan kislorod mirdori 551,2 kJ/moldan kam bo'lgandagina oksidlardan metallarni qaytarish mumkin.

Aluminiy bilan **CaO, BaO** va **MgO** ni qaytarib bo'lmaydi, chunki 1g- atom kislorodga to'g'ri keladigan energiya miqdori 636,5 608,9 va 599,7 kJ/mol. Amalda termitli payvandlash katta ahamiyatga ega. Fe_2O_3 yoki Fe_3O_4 bilan aluminiy metalli aralashmasi yondirilsa, temir qaytariladi va bunda juda katta energiya chiqadi.

Aluminiyni galogenlar bilan oksidlanishi ko'p mirdorda energiya chiqishi bilan boradi:

$Al + 3/2F_2 = AlF_3 + 1304,2$ kJ/mol; $Al + 3/2Cl_2 = AlCl_3 + 695.9$ kJ/mol

$Al + 3/2I_2 = AlI_3 + 323,0$ kJ/mol ; $2Al + 3S = Al_2S_3 + 575,9$ kJ/mol

Yuqori haroratda aluminiy:

$Al + 1/2N_2 = AlN + 240,2$ kJ/mol; $4Al + 3C = Al_4C_3$

Aluminiy karbid gidrolizlanganda metan ajraladi:

$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$

Aluminiyning birikmalari. Aluminiy oksidi tabiatda uchraydi. U qizil-rubin rangli. Bu oksid amfoter oksidlar qatoriga kiradi. Suvda erimaydi.

$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$

$Al_2O_3 + 3H_2O + 6NaOH = 2Na_3[Al(OH)_6]$

Suyuqlantirilgan ishqorlarda aluminiy oksidi eriydi:

$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$

Aluminiy oksidni asosli xossasi kislotali xossasidan kuchli:

$Al_2O_3 + CaO = Ca(AlO_2)_2$

Aluminiy gidroksidi amfoter gidroksid u polimer birikma, u asoslar bilan ham, kislotalar bilan ham ta'sirlashadi:

$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$; $Al(OH)_3 + 3KOH = K_3[Al(OH)_6]$

Agar $Al(OH)_3$ suvsizlantirilsa Al_2O_3 aylanadi va suvsizlantirilgan gidroksid alumogel deyiladi. Bu birikma texnikada adsorbent sifatida ishlatiladi.

Aluminiy tuzlari oson gidrolizga uchraydi. Suvdagi eritmalardan quruq tuzga o'tilsa kristallogidratlar hosil bo'ladi. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Aluminiyning qo'sh tuzlari kvaslar deyiladi.

Al_2S_3 aluminy sulfidi (suyuqlanish harorati 1100 °C) ozgina suv ta'sirida ham tezda gidrolizga uchraydigan kristall modda hisoblanadi.

Aluminiyning galloidli birikmalari. Al_2O_3 yoki Al ni suvsiz HF da erishiga asoslangan. Bu birikma kimyoviy inert, qiyin suyuqlanuvchan, suvda erimaydi:

$$2Al + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2$$

Suvsiz aluminiy xlorid havoda tutaydi, chunki gidrolizga uchraydi:

$$AlCl_3 + 3KOH = Al(OH)_3 + 3KCl$$

$AlCl_3$, $AlBr_3$,AlI_3 ikkita molekula birlashgan holda bo'lib Al_2Gal_6 formulaga ega.

Aluminiyning vodorodli birikmasi (AlH_3) polimer tuzilishga ega. Oq kukun alan deyiladi. 105 °C da vodorod ajratish bilan parchalanadi.

Litiy tetragidroaluminatga $AlCl_3$ ni efirli sharoitda ta'sir etish orqali olinadi:

$$3Li[AlH_4]+AlCl_3=4AlH_3+3LiCl$$

Aluminiy va azot asosida juda qiziq birikmalar mavjud. Tarkibi jihatdan bu birikmalar uglevodorodlarga o'xshab ketadi:

$$CH_3\text{-}CH_3 \quad CH_2=CH_2 \quad CH\equiv CH \quad C_6H_6$$

$$NH_3\text{-}AlH_3 \quad NH_2=AlH_2 \quad NH\equiv AlH \quad N_3Al_3H_6$$

Alozan alozen alozin alazol

Aluminiyning kompleks birikmalari. Eritmada aluminiy ioni akva komplekslar hosil qiladi ($Al(H_2O)_6^{3+}$). Qiyin eriydigan ftoridli komplekslar keng tarqalgan: $Na_3[AlF_6]$, $Na_2[AlF_5]$, $Na[AlF_4]$. Tarkibida xlor, brom va iod ionlari tutgan komplekslarning eruvchanligi yaxshi: $K[AlCl_4]$, $K[AlBr_4]$, $K[AlI_4]$.

AlH_3 ni asosli gidridlar ta'siridan tetragidridialuminatlar hosil bo'ladi:

$$LiH+AlH_3=Li[AlH_4]$$

Bunday birikmalar kristall tuzilishga ega, oq rangli moddalar, ular organik kimyoda katalizatorlar sifatida ishlatiladi.

Aluminiy organik birikmalar. Aluminiyni dimetilat simob bilan ta'siridan geksametilataluminiy (25.17-rasm) olingan. Bu birikma aluminiyning klaster komplekslari qatoriga kiradi:

$$2Al+3Hg(CH_3)_2+3Hg(CH_3)_2=Al_2(CH_3)_6+3Hg$$

25.17-rasm. Geksametilataluminiyning tuzilishi.

Tibbiyotda ishlatilishi. Aluminiy birikmalari tibbiyotda ishlatiladi. Aluminiy gidroksidi adsorbsiya qiluvchi va o'rovchi material. Uni surtmalar tayyorlashda, o'tkir va surunkali oshqozon yaralarini davolashda, shuningdek oshqozonni kislotaligi ortib ketganda tavsiya etiladi. U almagel preparati tarkibiga kiradi.

Kaliy aluminiyli kvats – $KAl(SO_4)_2*12H_2O$ tashqaridan qon to'xtatish uchun ishlatiladi.

Aluminiyning farmakologik ta'siri Al^{3+} ionining oqsillar (proteinlar) bilan gel hosil qilib cho'kadigan komplekslar hosil qilishiga

asoslangan. Bu mikrob to'qimalarining cho'kishiga va yallig'lanish jarayonining kamayishiga olib keladi.

$Al(CH_3COO)_3$ birikmasi 8% li eritma holatida «Burov suyuqligi» deyiladi va tibbiyotda ishlatiladi.

25.3. Galliy guruhchasi elementlari

Galliy guruchasi elementlariga **Ga, In, Tl** kiradi. Agar **Al Ga** o'tilsa elementlarning atom radiuslari qisqarib, ionlanish potensiali ortadi. In dan **Tl** qarab boradigan bo'lsa atom radiusi ortib, ionlanish potensiali ham birmuncha ko'payadi. Bu guruh elementlarida galliy va indiyda +3 oksidlanish darajasi, **Tl** uchun +1 oksidlanish darajasi ko'proq uchraydi.

Tabiatda uchrashi. Bu guruh elementlari **Al, Pb** va **Zn** rudalari tarkibida turli minerallar holatida uchraydi.

Galliy izotoplaridan $_{31}^{69}Ga$(60,2%) va $_{31}^{71}Ga$ (39,8%) tarqalgan. Sun'iy izotoplardan $_{31}^{72}Ga$ bo'lib, uning yarim yemirilish davri 14,2 soat va radioaktiv indikator sifatida ishlatiladi.

Tabiatda indiy izotoplari $_{49}^{113}In$ (4,33%) va $_{49}^{115}Jn$ (95,67%) uchraydi. Talliyning izotop tarkibi esa quyidagicha: $_{81}^{203}Tl$ (29,50%) va $_{81}^{205}Tl$ (70,5%).

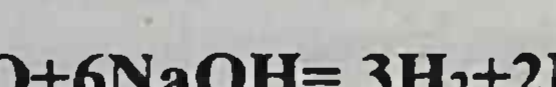
Olinishi. Galliy va uning analoglari polimetall rudalardan murakkab kimyoviy qayta ishlash natijasida oksidlar yoki xloridlar holatiga o'tkaziladi.

Keyin odatdagi metallar bilan qaytarish yoki elektroliz usullari ishlatiladi.

Fizik xossalari. Odatdagi sharoitda galliy guruhchasi elementlari oq, kumush rang oson suyuqlanuvchan metallardir. Galliy eng kichik suyuqlanish haroratiga ega (29,8°C)

Xossalari. Galliy va indiyning sirti oksid pardasi bilan qoplangan. Lekin Tl oson oksidlanadi. Bu metallar oson kislorod bilan qizdirilganda ta'sir etadi, ayniqsa talliy. Xlor, brom bu metallarga xona sharoitida, yod esa qizdirilganda ta'sirlashadi.

Galliy ishqorlarda eriydi va galliyning gidroksokomplekslarini hosil qiladi:



$$2Ga+6H_2O+6NaOH= 3H_2+2Na_3[Ga(OH)_6]$$

Indiy va talliy ishqorlar ta'siriga chidamli.

Birikmalari. **Ga_2O_3** oq kristall modda. **In_2O_3** sariq rangga ega. **Tl_2O_3** jigarrangli birikma. Bu elementlar oksidlari suvda erimaydi. **Ga,**

In va **Tl** ga tegishli gidroksidlar suvda erimaydi va **$Al(OH)_3$** ga o'xshab ketadi. **Ga – In - Tl** qatorida gidroksidlarning asoslik xossalari kuchayib boradi. Oksidlar va gidroksidlarning kislotalarda erishida akva komplekslar hosil bo'lishi kuzatiladi: **$[Me(H_2O]^{3+}$** . Bunday komplekslar Ga va In (III) uchun rangsiz, lekin Tl (III) uchun och-sariq rangli. Indiy va galliyda gidroksokomplekslar hosil bo'lishi sodir bo'ladi:

$$In(OH)_3+3KOH=K_3[In(OH)_6]$$

Bu birikmalarda ham aluminiyga o'xshash **$KInO_2$** va **$KGaO_2$** indatlar gallatlar ma'lum. Talliy (I) birikmalari asosli xarakterga ega. **Tl_2O** (suyuql. harorati 300°C) qora rangda, suvda yaxshi eriydi. **TlOH** kuchli asos, 100°C larda suvini yo'qotadi.

Galogenli birikmalar. Ga, In va **Tl** ning galogenli birikmalari (ayniqsa xloridli) oson uchuvchan, ularning bug'lari ikki molekulali va past suyuqlanish haroratiga ega.

$InCl_3$ -och kulrang, yaltiroq kristall modda. Galliy, indiy va talliyning ftoridlari qiyin suyuqlanuvchan va suvda eriydigan moddalar.

$$2Ga+3Cl_2=2GaCl_3$$

Galliy, indiy va talliy birikmalari zaharli.

13-guruh elementlarining tibbiyotdagi ahamiyati. Odam organizmida borning miqdori juda oz (10^{-5}%). Asosan bor o'pkada (0,34 mg), qalqonsimon bezda (0,30 mg) taloqda (0,26 mg) jigar va miyada (0,22 mg) buyrak va yurak muskullarida (0,21 mg) to'planadi. Borning organizmdagi roli hali to'la o'rganilmagan.

Organizmda ortiqcha bor borligi zararlidir. Borning ko'payishi adrenalinni aktivligini kamaytirib, amilaza va proteaza faoliyatini zaiflashtiradi.

Hayvonlarga ortiqcha bor berilganda u uglevodlar va oqsillar almashinuviga ta'sir qilib, endemik ichak kasalliklari enteritlar paydo bo'lishiga sabab bo'lgan.

Aluminy asosan qon zardobida, o'pkada, jigar, suyaklarda, buyrakda, tirnoqda va sochda to'planishi aniqlangan. Bir sutkada aluminiy 47 mg iste'mol qilinishi kerak. U bog'lovchi to'qimalar, suyak toqimalari va fosfor almashinuviga ta'sir etadi.

Galliy va indiyning biologik ta'siri hali o'rganilmagan. Talliy bo'lsa ancha zaharli elementlardan biridir. Tl^+ ioni Ag^+ ioniga o'xshash oltingugurt tutgan ligandlar bilan oson ta'sirlashadi. Agar organizmga juda oz miqdorda talliy kiritilsa ham u sochlarni to'kilishiga sabab bo'ladi.

25-bobga tegishli savol va masalalar

1. 13-guruh asosiy guruhchasidagi elementlarning elektron konfiguratsiyalarini tasvirlang. Bu elementlar uchun qanday valentlik xarakterli ekanligini ko'rsating. Guruhcha tartib nomeri ortishi bilan metallik xossalari qanday o'zgaradi?

2. 3 l ammiak hosil qilish uchun qancha aluminiy nitrid kerak (n.sh.)?

3. 50 l vodorod hosil qilish uchun aluminiydan ko'proq kerakmi yoki kalsiy gidriddanmi?

4. Reaksiya tenglamalarini tugallang:

a) $B + HNO_{3\ konts} \rightarrow$

b) $Na_2B_2O_7 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow$

d) $H_3BO_3 + NaOH \rightarrow$

e) $Al_2(SO_4)_3 + Na_2S + H_2O \rightarrow$

f) $Al + NaOH + H_2O \rightarrow$

g) $AlCl_3 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$

5. Aluminiy, mis va rux kukunlari aralashmasi mavjud. Bu aralashmadan 8 g olib, unga ortiqcha miqdorda konsentrlangan nitrat kislota quyilganda 1,52 g aralashma reaksiyaga kirishmay qoldi. Xuddi shu aralashmadan 3 g olib, unga ortiqcha miqdordagi konsentrlangan ishqor eritmasi quyilganda 0,6 g aralashma reaksiyaga kirishmay qoldi.

Metallarning aralashmasidagi massaviy ulushlarini hisoblang. (J: 19% Al, 61% Zn, 10% Cu).

6. Quyidagi moddalarning qaysi birini qo'shganda $AlCl_3$ ning gidrolizlanishi kuchayadi? a) H_2SO_4 b) $ZnCl_2$ d) $(NH_4)_2S$ g) Zn

7. B_2O_3 xlorid kislotada erimaydi, lekin HF ning suvli eritmasida oson eriydi. Buni qanday tushuntirish mumkin?

8. B va Al ning qanday birikmalari tibbiyotda qo'llaniladi?

9. $AlCl_3$ eritmasiga ortiqcha miqdorda ammiak va natriy gidroksid eritmalari qo'shilganda boradigan reaksiya tenglamalarini yozing.

10. Bor va aluminiyning olinish reaksiya tenglamalarini yozing.

11. Quyidagi reaksiyalarni tugallang. Ularning borish va bormaslik sabablarini tushuntiring.

$B_2O_3 + NaOH \rightarrow$ $Al_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow$ $B_2O_3 + H_2O \rightarrow$

$Al_2O_3 + H_2O \rightarrow$ $B_2O_3 + HCl \rightarrow$ $Al_2O_3 + KOH \rightarrow$

12. Quyidagi jarayonlarning reaksiya tenglamalarini yozing:

$B_2O_3 \rightarrow H_3BO_3 \rightarrow H_2B_4O_7 \rightarrow Na_2B_4O_7 \rightarrow NaBO_2$

13. 0,5 M 100 ml $Al_2(SO_4)_3$ eritmasiga 1M 100 ml Na_2CO_3 eritmasi qo'shilgan. Hosil bo'lgan cho'kma massasini hisoblang.

26-bob. 14-GURUH ELEMENTLARI

14-guruh elementlari qatoriga 5 ta element kiradi. Uglerod, kremniy, germaniy, qalay va qo'rg'oshin bu elementlar uchun eng chetki qavatda 4 tadan elektron bor. Ularning oksidlanish darajasi –4, +2 va +4 bo'lishi mumkin. Qaytaruvchi xossasi atom radiusi ortishi bilan kuchayadi. Oksidlovchi xossasi ugleroddan qo'rg'oshinga qarab kamayadi. 26.1-jadvalda guruh elementlarining eng muhim xossalari keltirilgan.

14-guruh elementlarining eng asosiy xossalari

26.1-jadval

Xossalar	Elementlar				
	$_{6}^{12}C$	$_{14}^{28}Si$	$_{2}^{73}Ge$	$_{50}^{119}Sn$	$_{82}^{207}Pb$
Elektron formulasi	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Ionlanish energiyasi	11,26	8.15	7,90	7,34	7,42
Atom radiusi	0,077	0,117	0,139	0,158	0,175
Elektromanfiyligi	2,5	1,75	2,0	1,70	1,55
Zichligi, g|ml	1.3,54 Gr.2,25	2,33	5,35	7,28	11,34
Suyuql. harorati °C	1.3540 Gr.3800	1413	958	232	327
Qayn.harorati °C	4347	2630	2730	2350	1750
Yer po'stlog'ida tarqalishi, %	$1*10^{-1}$	27,6	$7*10^{-4}$	$4*10^{-3}$	$1,7*10^{-3}$

26.1. Uglerod

Tabiatda tarqalishi. Uglerod keng tarqalgan kimyoviy elementlar jumlasiga hamda anorganik va organik moddalar tarkibiga kiradi. Uglerod minerali ko'proq karbonatlar holida uchraydi: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ soda, $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$ pireonit. $MgCO_3$ magnezit, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ dolomit, $CaCO_3$ viperit va temir shpati $FeCO_3$. $MnCO_3$, $ZnCO_3$ marganes va rux shpati holatida uchraydi. Shuningdek suvni tarkibida kalsiy va magniy gidrokarbonatlari holatida keng tarqalgan.

Organik kimyoda uglerod eng asosiy element hisoblanadi. Uning miqdori hamma kimyoviy elementlar miqdoridan 10 marta ko'p. Bu oqsil, vitaminlar, yog', neft, ko'mir asosida qazilma boyliklar, antratsen, qo'ng'ir ko'mir, slanes va boshqalar.

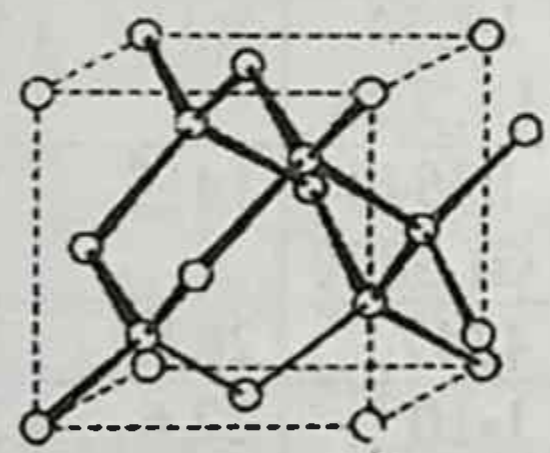
Tabiatda uglerodning ikkita barqaror izotopi ma'lum: $_6^{12}C$ (98,892%) va $_6^{13}C$ (1,108%). Uglerodning atom massasi 10 dan 16 gacha bo'lgan radioaktiv izotoplari olingan.

Atmosferada neytronlar ta'sirida uglerodning radioaktiv izotopi $_6C^{14}$ izotopi hosil bo'ladi. O'simliklar va tirik organizmlar qoldig'iga qarab topilmalarning yoshi shu izotop miqdoridan aniqlanadi:

$$_7^{14}N + _0^1n = _6^{14}C + _1^1H$$

Fizik xossalari. Uglerod tabiatda grafit va olmos holida uchraydi. Sintetik usulda olingan karbin va polikumulen allotropik shakl o'zgarishlar ham ma'lum.

Olmos. Qattiq rangsiz kristall modda. sp^3 gibridlanish tufayli har bir uglerod atomi boshqa to'rtta uglerod atomi bilan sigma bog' yordamida bog'langan. Atomi kub kristall panjara hosil qiladi (26.1-rasm). Uglerod atomlari orasidagi masofa 0,154 nm. Olmosning qattiqligining sababi har bir uglerod atomi boshqasi bilan ikki elektronli bog' hosil qilganidir. Olmosning zichligi 3,5 g/sm^3.

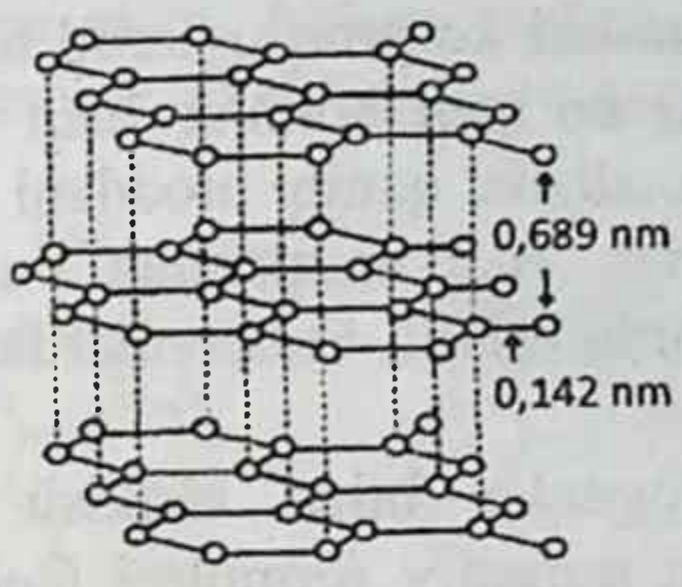


26.1-rasm. Olmos kristall panjarasining tuzilishi.

Olmos va boshqa nodir metallar og'irligi karatlarda belgilanadi (1 karat 0,2 g). Hozirgacha topilgan olmoslar ichida eng kattasi Janubiy Afrikada topilgan **"Kulinom"** olmosi. Uning og'irligi 3020 karat yoki 604 g. Olmos rangli, rangsiz va qora olmoslarga bo'linadi. Olmosdan metallarni teshishda, burg'ilashda, aniq uskunalar tayyorlashda ishlatiladi.

Grafit. Geksagonal tuzilishga ega bo'lgan qora qo'ng'ir modda, u qavatli tuzilishga ega (26.2-rasm). Bunda uglerod atomlari sp^2 gibridlanishga ega. Bunda har bir atom uchta kovalent bog' hosil qiladi. 4 ta elektrondan ikkitasi bog' hosil qilishda ishtirok etmaydi. Uglerod

atomlari orasidagi masofa 0,142 nm, uglerod atomlari qatlamlari bo'lsa bir-biridan 0,689 nm uzoqlikda joylashgan. Grafitning zichligi 2,1-2,5 g/sm^3.



26.2-rasm. Grafit kristall panjarasining tuzilishi.

Grafit elektrodlar tayyorlashda, yog'lash materiallari tayyorlashda va yadro reaktorlarida neytronlarni sekinlashtiruvchi modda sifatida keng ko'lamda qo'llaniladi. Butun dunyoda ishlab chiqariladigan grafitning ma'lum qismi qalamlar tayyorlashga ketadi.

Grafitdan 100000 atm bosimda 3000 – 3500°C da **sun'iy olmos** olinadi. 1000°C qizdirilsa olmos grafitga aylanadi. 1750°C bu jarayon tezlashadi.

Karbin. Uglerodning uchinchi shakl o'zgarishi karbin deyiladi. U chiziqli polimer. Karbinda uglerod atomlari o'zaro uch bog' bilan bog'langan. Karbin yarim o'tkazgich, yorug'lik ta'sir etganda uning o'tkazuvchanligi anchagina oshadi:

-C≡C-C≡C-C≡C-C≡C-

Xuddi shunga o'xshash birikma polikumulen ham ma'lum bo'lib uglerodning yana bir shakl o'zgarishi ham deyiladi:

=C=C=C=C=C=C=C=C=

Keyinchalik karbin tabiatda borligi aniqlangan.

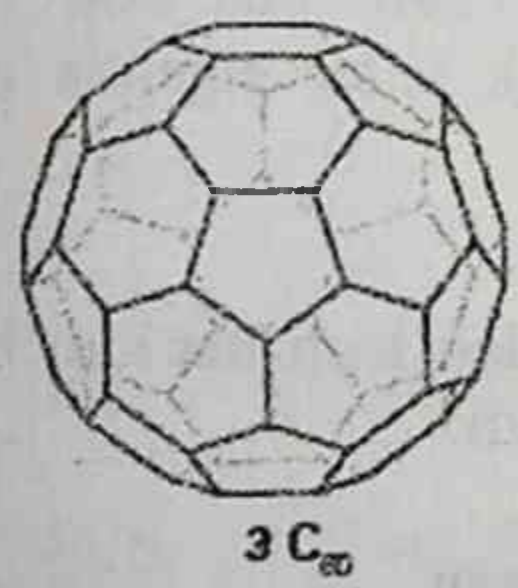
Hozirgi paytda nanotexnologiya usullari yordamida uglerodning chiziqli polimeri grafen olingan. Bu tola hosil qiluvchi polimer. Uning qalinligi soch tolasidan 150000 marta kichik, lekin pishiqligi po'latdan minglab marta yuqori. Bunday toladan to'qilgan parda ichidagi narsalar ko'zga ko'rinmaydi. Grafenning amaliy ahamiyati nihoyatda kattadir.

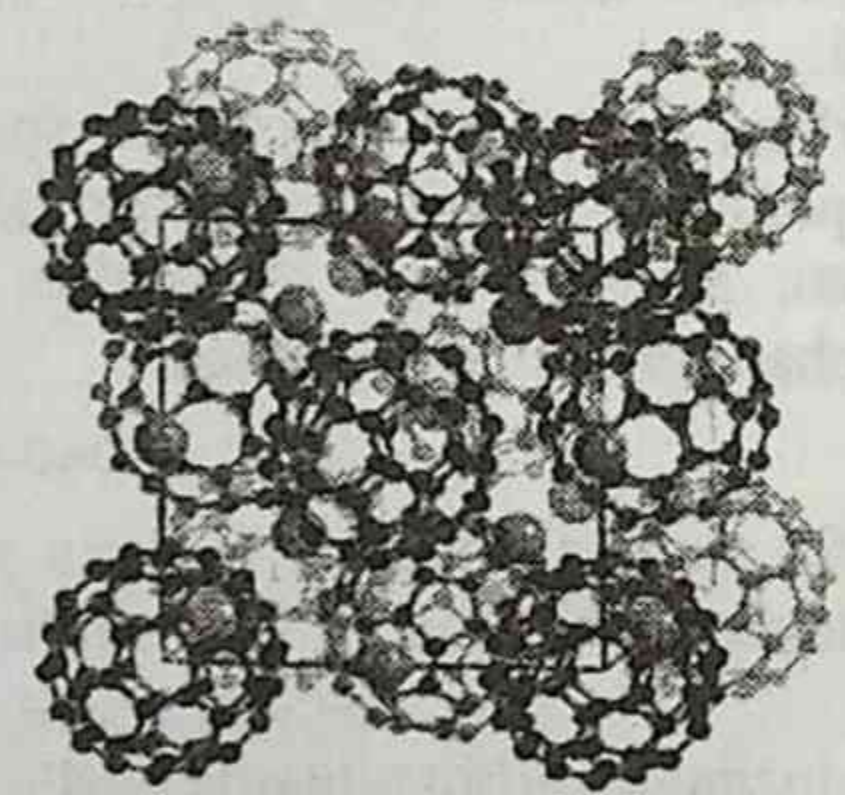
1996-yilda X.Kroto va P.Kerl (AQSH) fullerenlarni kashf etganlari uchun kimyo bo'yicha Nobel mukofiti berildi. Fullerenlar uglerodning shakl o'zgarishlari bo'lib grafitning kondensirlangan

bug'larida topilgan. Fulleren molekulasi C_{60} (bakminsterfulleren) sferik shaklga ega (26.3-rasm). U uglerod qavatlaridan tashkil topgan. Uglerod atomlari o'zaro besh yoki olti halqali sikllar hosil qilib birikkan Ularning gibridlanishi sp^3 yoki sp^2 holatda ekan. Fullerenlar molekulasi tarkibidagi uglerod atomlari ko'proq uglerod tutishi (C_{70},C_{76}, C_{84}) yoki odatdagidan kam (C_{36}) bo'lgan holatlar ham mavjud. C_{60} strukturasi rentgenostrukturaviy analizda qattiq moddani va gaz fazani elektronografik usulda tekshirish orqali aniqlangan. Fullerenlar uglevorodlar va galogenouglevodorodlarda eriydi. Fullerenlardan uglerodli nanonaychalar tayyorlanadi.

Fullerenlar[65] galogenlar bilan birikish reaksiyasiga kirishadi. Ishqoriy metallar bilan umumiy formulasi C_{60}^{n-} (n= 1 dan 12 gacha) fullerid tuzlarini hosil qiladi. Ishqoriy fulleridlardan K_3C_{60} ni misol keltirish mumkin (26.4-rasm). Kaliy fulleridning tuzilishi hajmi markazlashgan kub kristall tuzilishdir.

Kaliy ioni oktaedrik bo'shliqlardan birini egallaydi, ayni holda C_{60}^{3-} anioni ikkita tetraedrik bo'shliqda joylashgan. Bu birikma odatdagi sharoitda metall o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan holda 18 K da o'ta o'tkazuvchanlikka ega bo'ladi.





26.3-rasm. Fulleren strukturasi.

26.4-rasm. Fullerid kaliyning tuzilishi. Hajmi markazlashgan kub kristall tuzilishi.

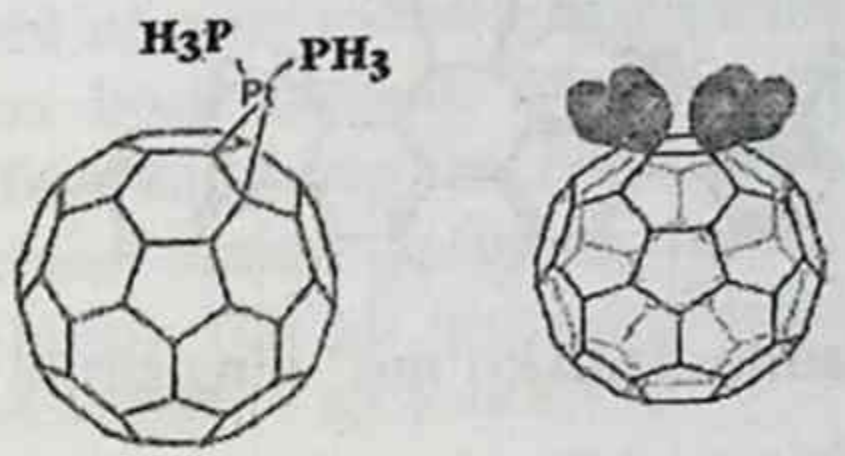
O'ta o'tkazuvchanlik hodisasi Rb_2CsC_{60} tuzi uchun ham (40 k) da kuzatiladi.

---

[65] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 356.

Fullerenlarning galogenlar bilan birikish reaksiyasi mahsulotlari $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{20}$, $C_{60}F_{46}$, $C_{60}F_{48}$ ma'lum, hatto $C_{60}F_{60}$ birikmasi uchraydi.

Fullerenlarning platina fosfinlari bilan hosil qilgan birikmalari olingan (26.5-rasm). Platina atomi fullerendagi bir juft uglerodni ushlaydi. Koordinatsiyada fullerenning qo'sh bog'lari ishtirok etadi (26.6-rasm).

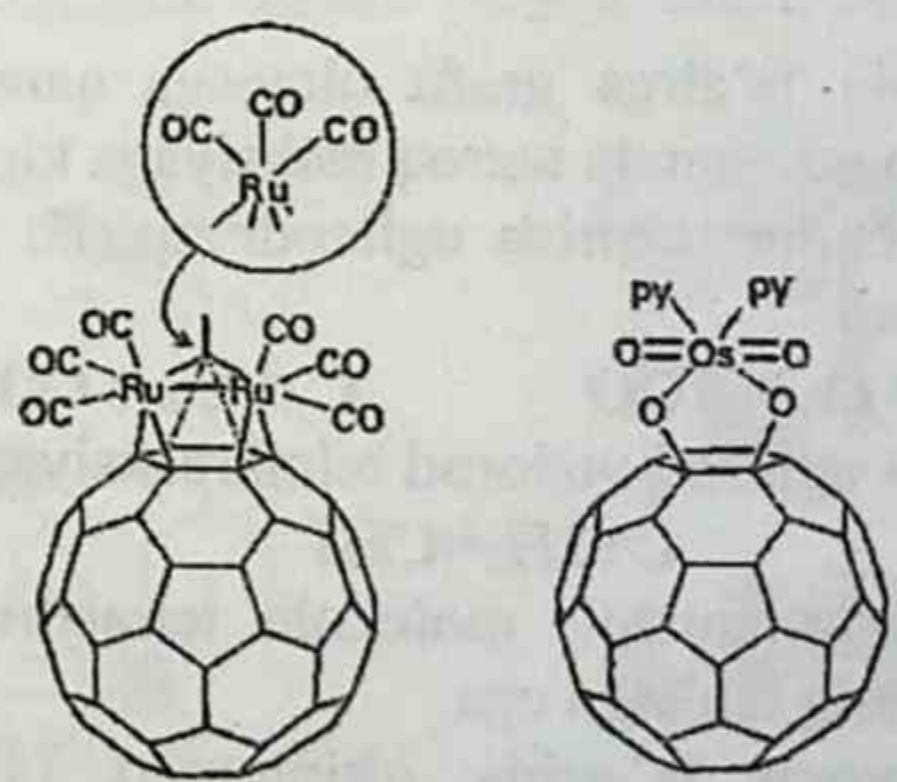


$[Pt(PH_3)_2(C_{60})]$

26.5-rasm. Platina fosfinlari bilan fullerenlarning kompleksi.

26.6-rasm. Fullerenlarning faol qo'sh bog'lari.

Shu nuqtayi nazardan fullerenlarning $[Ru_3(CO)_9]$ bo'lgan juda qiziq komplekslari olingan. Fullerenning benzol halqasi triruteniy klasterini to'la egallaydi. Bunda uchta ruteniy atomidan uchburchak hosil bo'lib qoladi (26.7-rasm). OsO_4 piridindagi ko'prikli birikmalarida bo'lsa $[Ru_2(CO)_9(C_{60})]$ hosil bo'lib, bu kompleks tarkibida piridinning ikkita molekulasi ushlab qolinadi. Bunda bu kompleksning formulasi $[Os(O)_2(Py)_2(OC_{60}O)]$ bo'lib qoladi.

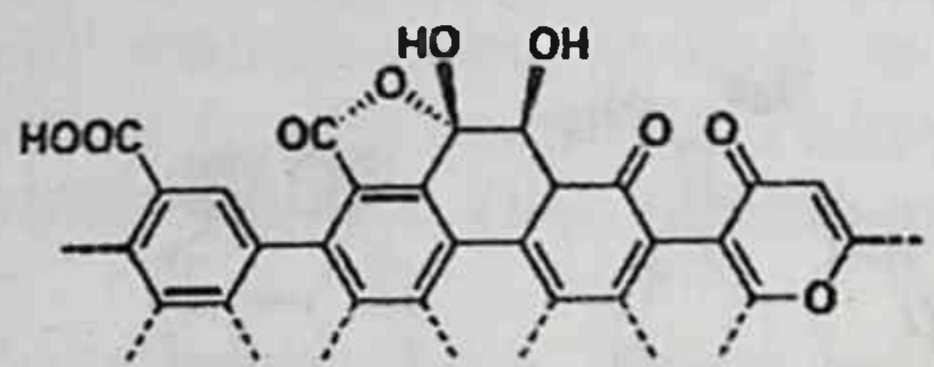


$[Ru_3(CO)_0(C_{CO})]$ $[Os(O)_2(py)_2(OC_{CO}O)]$

26.7-rasm. Ruteniy karbonil va fullerenning biyadroli kompleksining tuzilishi.

26.8-rasm. OsO_4 ning piridindagi eritmasida $[Os(O_2)(Py)_2(OC_{60}O)]$ formulali kompleksning hosil bo'lishi.

Yong'oq mevasining po'choqlarini boshqariladigan pirrolizi orqali «faollashgan ko'mir» olinadi. Adsorbentlar o'lchami kichik bo'lib, lekin sirti juda katta bo'ladi. Adsorbent tarkibida karboksil, gidroksil va boshqa turli guruhlar hisobiga yuqori sirt taranglikka ega bo'ladi (26.9-rasm).



26.9-rasm. "Faollashgan ko'mir" ning sirtini tuzilishi.

Amorf ko'mir (uglerod yoki saja): Amorf ko'mirning hamma turi sun'iy usulda olinadi.

Saja – qattiq, suyuq va gazsimon ko'mir tutgan moddalarni to'la yonmasligi natijasida hosil bo'ladi. Sajadan bo'yoqlar, tush, kauchukka qo'shiladigan qo'shimcha sifatida ishlatiladi.

Yog'och ko'miri. Ko'mirni quruq haydash orqali havosiz joyda olinadi.

Kimyoviy xossalari. Uglerodning hamma allotropik shakl o'zgarishlari kimyoviy jihatdan inert. Masalan, olmos ko'p kimyoviy reaktivlar bilan ta'sirlashmaydi. Unga yuqori haroratda kuchli oksidlovchilar ta'sir etadi. Masalan, kislorod, zar suvi, nitrat kislota. Bunda olmos CO_2 gacha oksidlanadi.

Grafit. Kimyoviy ta'sirga grafit olmosga qaraganda faolroqdir. Amorf ko'mir grafitga qaraganda tezroq reaksiyaga kirishadi.

Kuchli oksidlovchilar ta'sirida uglerodning (II) yoki (IV) valentli birikmalari hosil bo'ladi.

$$2C + O_2 = 2CO \qquad C + O_2 = CO_2$$

Yuqori haroratda uglerod vodorod bilan reaksiyaga kirishadi:

$$C+2H_2=CH_4$$

CH_4 kovalent bog'lanishli, molekula tetraedrik tuzilishga ega. Uning molekulasi qutbsiz tabiatga ega.

Shuningdek harorat ta'sirida oltingugurt (1000°C), kremniy (2000°C) va bor (2000°C) bilan ta'sirlashadi:

$$C+2S=CS_2; \qquad Si+C= SiC; \qquad 4B+C=B_4C$$

SiC va **B_4C** kovalent tabiatli polimer birikmalar. Ular juda qattiq, qiyin suyuqlanuvchan, kimyoviy jihatdan inert ekanligi bilan tavsiflanadi.

Karbidlar[66]. Metallarning uglerod bilan hosil qilgan birikmalaridir Karbidlar odatda kristall moddalar.1 va 2-guruh s-blok metallar ionli karbidlar uch guruhga bo'linadi: grafitning interkalatlari, masalan KC_8, dikarbidlar (yoki asetilenidlar)- ularning tarkibida C^{2-} anioni bor hamda metannidlar tarkibida C^{4-}ioni bo'ladi.

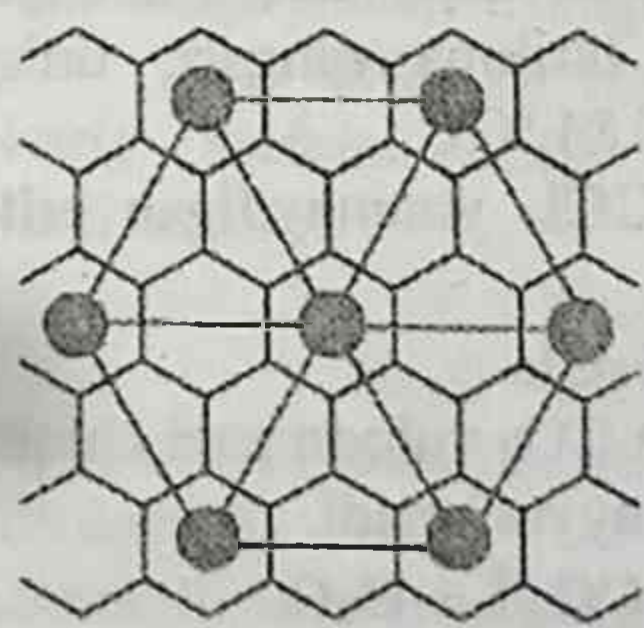
Grafitning interkalatlari 1-guruh s- blok metallari bilan hosil bo'ladi. Agar grafitni ishqoriy metallar bug'i bilan yoki ammiak eritmasi bilan ishlov berilsa hosil bo'ladi. Masalan, 300°C haroratda yopiq kavsharlangan grafitni kaliy bug'lari bilan ta'sir etganda KC_8 olinadi. Bunda ishqoriy metallar ionlari grafitning qavatlari orasida aniq tartibda joylashgan (26.10-rasm). Har xil nisbatdagi interkalatlar qatori olingan unda metall uglerod nisbatlari KC_8 va KC_{16}.

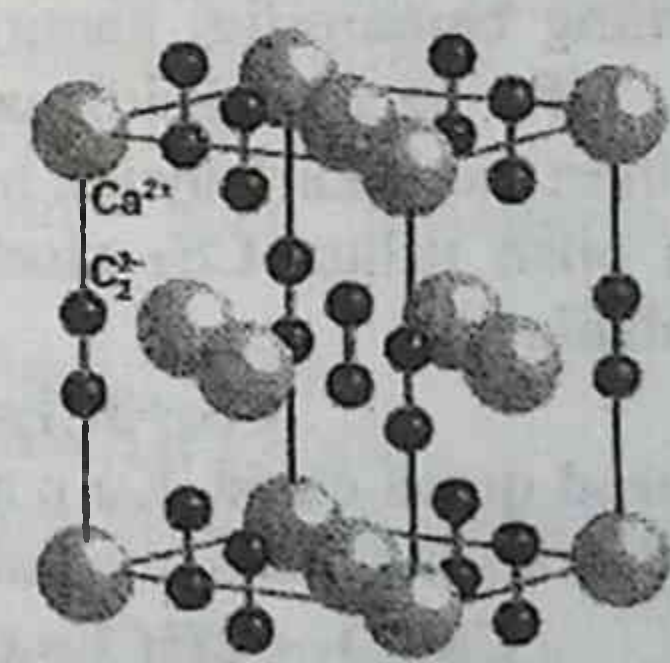
Dikarbidlar 1 va 2-guruh s-blok metallari, lantanidlar kabi elektromusbat metallarga tegishli. Ba'zi dikarbidlarda C_2^{2-} ioni C-C bog'i juda qisqa (masalan, CaC_2 da 1,19 A), bu holat ulardagi uch bog'ga mos keladi $[C{=}C]^{2-}$, bu bog'lanish $C \equiv C$ bog'larining $N \equiv N$ bog'lariga izoelektronligini ko'rsatadi. Ba'zi bir dikarbidlarda tuzilish NaCl strukturasiga o'xshash strukturaga ega, faqat Cl- ionlari o'rnida cho'zilgan $[C \equiv C]^{2-}$ ionlari turadi. Bu holatda tetragonal simmetriya yuzaga keladi, chunki kalsiy atomlari orasi anchagina cho'zilgan (26.11-rasm).

Karbid kalsiy asetilenlarni hosil qiladi:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$

Bularga quyidagilar kiradi. **Na_2C_2, CaC_2 $Al_2(C_3)_2$** .





26.10-rasm. KC_8 kristallarini tuzilishi.
26.11-rasm. CaC_2 kristallarining tuzilishi.

[66] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-563 с.

I, II, III guruh elementlarining karbidlari ion bog'lanishga ega. Bularga misol qilib, aluminiy karbid va kalsiy karbidni olish mumkin.

$$Al_4C_3\ Al \equiv C - Al = C = Al - C \equiv Al \qquad CaC_2$$

Aluminiy karbidining gidrolizi paytida $Al(OH)_3$ va CH_4 hosil bo'ladi:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow$$

Al_4C_3 (suyuql. harorati 2800°C), Be_2C (2150 °C) metannidlarga kiradi, ular qiyin suyuqlanuvchan va ularning gidrolizidan metan ajralib chiqadi. S va d- elementlar karbidlari asetilen birikmalari hisoblanadi va ularning gidrolizida asetilen hosil bo'ladi:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$

Bunday birikmalarga Na_2C_2, CaC_2 $Al_2(C_3)_2$ kiradi. Ular asetilenidlar deyilib, ularga Ag_2C_2 va Cu_2C_2 birikmalari ham kiradi.

d – element karbidlari juda xilma-xil: **MeC (TiC, ZrC, HfC, VC), Me_2C (Mo_2C, W_2C), Me_3C (Mn_3C, Te_3C, Co_3C).**

Karbidlar o'zgaruvchan tarkibli birikmalarga kiradi, Masalan, $TiC_{0,6-1,0}$ yoki $VC_{0,58-1,0}$.

Bularning ko'pi metallik xossalarini namoyon etadi. Ularning elektr o'tkazuvchanligi yuqori, metallik yaltiroqligi bor. d – elementlar karbidlari qattiq, issiqqa chidamli, yuqori suyuqlanish haroratiga ega.

TiC – 3140°S, Zr_2C – 3530°S, HfC - 3890°S.

MeC – karbidlar juda issiqqa va haroratga chidamli, masalan:

TiC, VC, NbC, Mo_2C, W_2C.

Uglerodning galogenli hosilalari. Odatdagi sharoitda CF_4 – gaz, CCl_4 – suyuqlik, CBr_4 va CI_4 lar qattiq moddalardir. Yodga o'tgan sari birikmalarning barqarorligi kamayadi. Grafit faqat ftor bilan qizdirilgandagina CF_4 gacha oksidlanadi. Bu birikma rangsiz, tiniq gaz kimyoviy inert moddadir(suyuql. harorati -184 °C).

CCl_4 olish uchun CS_2 xlorlanadi, CCl_4 yonmaydigan erituvchi sifatida ishlatiladi:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

Uglerod qo'sh oksid. Ko'p miqdorda CO_2 vulqon gazi chiqadigan yoriqlardan ajraladi. Undan mineral suvlar tayyorlanadi.

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Sanoatda kalsiy karbonatdan olinadi:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Karbonat angidrid havodan 1,5 marta og'ir gaz. U g'orlarning tagida, shaxtalarda yig'iladi. CO_2 sovutilganda muz hosil bo'ladi. Bir

litr suvda 15°C da bir litr CO_2 eriydi. U suvda erib karbonat kislota hosil qiladi.

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$$

Agar $CaCO_3$ CO_2 bilan to'yintirilsa, kalsiy gidrokarbonati hosil bo'ladi:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

Agar natriy gidroksidi CO_2 bilan to'yintirilsa:

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3$$

CO_2 – oksidlovchi xossasini namoyon etadi:

$$Mg + CO_2 = MgO + CO$$

$$C + CO_2 = 2CO$$

H_2CO_3 – beqaror kislota, uning uchun $K_1=1,31\cdot10^{-4}$, $K_2=4,84\cdot10^{-11}$ unga quyidagi orto kislota to'g'ri keladi: H_4CO_4 bularning tuzlari barqaror.

Texnikada ichimlik sodasi – $NaHCO_3$, soda – Na_2CO_3 va potash – K_2CO_3 va ohaktosh, marmar, bo'r $CaCO_3$ ahamiyatga ega.

Soda. Kuchli elektrolit. Soda kalsiy, stronsiy, bariy va magniy ionlari bilan erimaydigan karbonatlar hosil qiladi:

$$Ba(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + 2NaNO_3$$

Boshqa kationlar bilan magniy, vismut, temir va aluminiy ionlari olinsa, ulardan karbonatlar va gidrokarbonatlar hosil qiladi.

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 3Na_2SO_4$$

Hozirgi kunda soda olishning uch xil usuli bor: Leblan, Solvey va elektrolitik usullar.

1.Leblan usuli. 1781-yil fransiyalik olim Leblan yaratgan. Buning uchun osh tuziga konsentrlangan sulfat kislota qo'shiladi:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

Natriy sulfatni ohak va ko'mir bilan aralashtirib pechda kuydiriladi.

$$2C + Na_2SO_4 = Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

Olingan HCl xlorid kislota olishiga ketadi. **CaS** – oltingugurt olish uchun sarflanadi.

Kamchiliklari: Olinadigan moddalar qimmat. Sodaning sifati yaxshi emas.

Solvey usuli. Suvda kam eriydigan gidrokarbonatlar hosil bo'lishiga asoslangan. Bunda NaCl hamda NH_4HCO_3 orasidagi reaksiyadan foydalaniladi.

Jarayon quyidagicha amalga oshiriladi. Kalsiy va magniy ionlaridan tozalangan osh tuzini ammiak bilan to'yintirib CO_2 yuboriladi. Shunda $NaHCO_3$ cho'kmasi tushadi. Buni filtrlab NH_4Cl ajratib olinadi:

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

yoki reaksiya:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

Agar gidrokarbonat kuydirilsa:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

CO_2 kalsiy karbonatdan olinadi.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

CaO ammiakni regeneratsiya qilishda ishlatiladi.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Solvey usuli bilan olingan soda 98,5% natriy karbonat, 0,75% osh tuzi, 0,03% natriy sulfat tutadi. Bu usulda hozirgi paytda O'zbekistonda soda ishlab chiqazilmoqda.

3. Elektrolitik usul. Buning uchun dastlab osh tuzining suvli eritmasi elektroliz qilinib, olingan natriy gidroksid CO_2 bilan to'yintiriladi.

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3$$

Soda juda muhim mahsulot. U shisha olishda, sovun ishlab chiqarishda, to'qimachilik sanoatida va suvning qattiqligini yo'qotishda kerak bo'ladi.

Ichimlik sodasi $NaHCO_3$ 100 g suvda xona haroratida 7 g ichimlik sodasi eriydi. Tibbiyotda va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

Muhim o'g'itlardan biri karbamid hisoblanadi:

$$CO_2 + 2NH_3 = (NH_2)_2CO + H_2O$$

Suvda yaxshi eriydigan kristall modda (suyuql. harorati 132,7°C). O'g'it sifatida, polimerlar olishda va farmatsevtik preparatlar (veronal, luminal) olishda ishlatiladi.

Yuqorida ko'rsatilganlardan tashqari $COCl_2$, CCl_4, COS, CS_2 va H_2CS_3 ma'lum.

Uglerod(II)oksid. Rangsiz gaz, hidi yo'q, suyuqlanish harorati -205°C, qaynash harorati – 191,5°C. U zaharli is gazi ham deyiladi. **CO** da uchlamchi bog' bor, valent bog' usuliga ko'ra ikkita juftlashmagan elektronlar hisobiga 2 ta kovalent bog' hosil bo'ladi. **CO** da uch bog' mavjud **C ≡ O.**

Harorat va bosim oistida CO o'yuvchi natriy bilan ta'sirlashadi va formiatlar hosil qiladi: **NaOH + CO = HCOONa**

CO ancha kuchli qaytaruvchi, ayniqsa yuqori haroratda oksidlanadi.

CO ga O_2, Cl_2 metall oksidlari, suv bug'i va oksidlovchilar ta'sir etadi:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

CO nur ishtirokida zaharli modda fosgenga aylanadi:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

CO metallarni oksidlaridan qaytaradi:

$$CO + NiO = CO_2 + Ni$$

CO ga suv bug'i ta'sir etganda vodorod hosil bo'ladi:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

CO metallarni tuzlaridan ham qaytarishi mumkin:

$$CO + PdCl_2 + H_2O = CO_2 + Pd + 2HCl$$

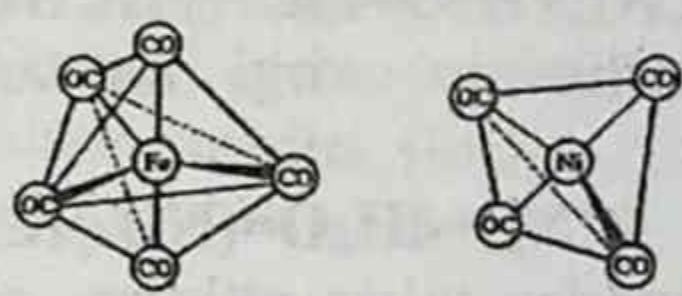
Kuchsiz oksidlovchilik xossasini namoyon qiladi:

$$3H_2 + CO = CH_4 + H_2O$$

$$2H_2 + CO = CH_3OH \text{ (300 - 600°S, p – 500 atm.)}$$

Disproporsiyalanish: $CO + CO = C + CO_2$

CO neytral holatdagi metallarga nisbatan ligand bo'lishi mumkin. Bunda metallarning karbonillari (26.12-rasm) hosil bo'ladi: $[Fe(CO)_5]$, $[Ni(CO)_4]$.



26.12-rasm. Temir va nikel karbonillarining tuzilishi.

CO bo'yoq moddalar bilan birikadi: shuning uchun qondagi gemoglobin tarkibidagi kislorodni eritish xossasini yo'qotadi, organizm CO bilan nafas olsa zaharlanadi.

Laboratoriyada is gazi chumoli kislotasiga konsentrlangan H_2SO_4 ta'sir ettirib olinadi: $HCOOH = CO + H_2O$

$$K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO$$

Sanoatda CO generator gazi, suv gazi va aralash gazlardan olinadi:

1. Generator gazi. Toshko'mir chala yonganda hosil bo'ladi.

25% CO, 70% N_2, 4% CO_2 qolganlari CH_4, H_2, O_2.Q= 3347 – 4602, kJ/m^3.

2. Suv gazi. Qizib turgan cho'g' ko'mir ustidan suv bug'i o'tkazib olinadi:

$$C + H_2O = CO + H_2$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

3. Aralash gaz. Bir paytning o'zida cho'g' holdagi ko'mirning ustidan havo va suv bug'i o'tkazib olinadi:

Tarkibi:

30 % CO, 15 % H_2, 5 % CO_2, 50 % N_2. Q=5440 kJ/mol.

CO asosida chumoli kislotasi, fosgen, metanol, sun'iy benzin olinadi.

Sian va uning birikmalar yoki disian: **C=N-N=C**

Disian. Disian rangsiz gaz (suyuql.harorati -34,4°C), achchiq bodom hidiga o'xshaydi, zaharli. U odatdagi bosimda -20,5°C da suyuqlikka o'tadi. Suvda, efirda, spirtlarda yaxshi eriydi.

Yuqori haroratda uglerod va azotning o'zaro ta'siridan olinadi: $2C+N_2=(CN)_2$

350-450°C da simob sianidni parchalanganda ham hosil bo'ladi:

$$Hg(CN)_2=Hg+(CN)_2$$

Disian termik jihatdan ancha barqaror. Disian gidrolizlanganda sianid va sianat kislotalar hosil bo'ladi:

$$(CN)_2+H_2O=HCN+HCNO$$

Disian gidrolizlanishining oxirgi mahsuloti ammoniy oksalat hisoblanadi:

$$(CN)_2+4H_2O=(NH_4)_2C_2O_4$$

Agar disianga ishqorlar ta'sir ettirilsa, sianidlar sianatlar hosil bo'ladi:

$$(CN)_2+2NaOH=NaCN+NaCNO+H_2O$$

Kimyoviy jihatdan u qaytaruvchi:

$$(CN)_2 + Cl_2 = 2CNCl \quad Cl_2 \text{ yoki } KMnO_4,\ Br_2$$

va oksidlovchi:

$$H_2 + (CN)_2 = 2HCN$$
$$2Na + (CN)_2 = 2NaCN$$

Sianid kislota. Sianid kislotasi - **HCN** rangsiz (suyql. harorati -13,3 °C), oson harakatlanuvchan, achchiq bodom hidiga ega, rangsiz suyuqlik, kuchli zahar. Molekula chiziqsimon tuzilishga ega va unga ikkita tautomer izomer to'g'ri keladi:

$$H\text{-}C \equiv N \leftrightarrow H\text{-}N = C$$

Azotning elektromanfiyligi yuqori bo'lgani uchun, kovalent bog' uni tarafiga surilgan.

HCN ↔ H^+ + CN^- kuchsiz elektrolit. $K=7,9\cdot10^{-10}$.

HCN suv bilan reaksiyaga kirishib, ammoniy formiat hosil qiladi:

$$HCN + 2H_2O = HCOONH_4$$

HCN va uning tuzlari qaytaruvchi:

$$KCN + Cl_2 + 2KOH = KCNO + 2KCl + H_2O$$

$$KCN + S = KCNS$$

Sianid kislota tuzlaridan ichida natriy sianid ko'p ishlatiladi. Uni olish uchun kalsiy sianamididga ko'mir va soda qo'shib suyuqlantiriladi:

$$CaCN_2+C+Na_2CO_3=2NaCN+CaCO_3$$

Laboratoriyada sianid kislota olish uchun esa bariy oksidiga ko'mir va azot qo'shib qizdiriladi:

$$3C + N_2 + BaO = CO + Ba(CN)_2$$

Hosil bo'lgan bariy sianidga kuchli kislota qo'shiladi:

$$Ba(CN)_2 + H_2SO_4 = 2HCN+BaSO_4\downarrow$$

Texnikada sianid kislota is gaziga ammiak ta'sir ettirish orqali olinadi:

$$CO + NH_3 = HCN + H_2O$$

KCN va NaCN eruvchan tuzlar bo'lib ular, kumush va oltin olishda ishlatiladi. CN^- ioni kompleks birikmalar olishda ligand hisoblanadi va uning kompleks birikmalari:

$$K[Ag(CN)_2],\ K_3[Fe(CN)_6],\ K_4[Fe(CN)_6].$$

Sianat kislota. Sianat kislota yoki qaldiroq kislota nomi bilan mashur. HCNO birikmalari **sianatlar** ($k=1,2\cdot10^{-4}$) deyiladi. Uning ikkita tautomer izomeri mavjud:

$$H\text{-}\ddot{O}\text{-}C \equiv \ddot{N} \leftrightarrow H\text{-}N=C=O$$

Sianat kislota tuzlaridan **$Hg(CNO)_2$** detonator sifatida ishlatiladi. Sianatlar zaharli moddalar qishloq xo'jaligida zararkunandalarga qarshi foydalaniladi.

Rodanid kislotasi. Rodanid kislotasi **(HCNS) – H- S-C≡N**, yog'simon, suv bilan yaxshi aralashadigan, kuchli kislota (K=0,14). Rangsiz moysimon suyuqlik (suyuql. harorati 5 °C) faqat eritmada mavjud bo'ladi.

Agar ammiakka uglerod (IV) sulfid ta'sir ettirilsa, rodanid, kislotaning ammoniyli tuzlari hosil bo'ladi:

$$2NH_3+CS_2 = NH_4CNS+H_2S$$

Rodanid tuzlari: **KCNS, NaCNS, NH_4CNS.** Rodanidlar olish uchun sianidlarga oltingugurt qo'shib suyuqlantiriladi:

$$KCN + S = KCNS$$

Analitik kimyoda Fe^{3+} ionini ochish uchun ishlatiladi bunda to'q qizil cho'kma hosil bo'ladi:

$$Fe^{+3} + 3CNS^{-} = Fe(CNS)_3 \downarrow$$

Simob rodanidi -$Hg(CNS)_2$. Simob rodanidi simob nitratiga rodanidlar qo'shib olinadi va ularni tozalash uchun efirda yuviladi:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KCNS = Hg(CNS)_2\downarrow + 2KNO_3$$

$Hg(CNS)_2$- fira'vn iloni deyiladi. Bu modda yonganida gazlar hosil bo'lib, kengayish oqibatida ilon hosil bo'lishi kuzatiladi:

$$2Hg(CNS)_2+9O_2= 2HgO+4CO_2+2N_2+4SO_2$$

$$2\,N^{-3} -6e \rightarrow N_2 \quad 4 \quad 2$$

$$2S^{-2} -12e \rightarrow 2S^{+4}$$

$$O_2 + 4e \rightarrow 2O^{-2} \quad 18 \quad 9$$

Sianamid kislota. Agar kalsiy karbidiga azot ta'sir ettirilsa, kalsiy, sianamid hosil bo'ladi:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

Bu birikmaning kislotasi sianamid kislota – H_2CN_2 rangsiz kristall modda, suvda yaxshi eriydi va quyidagi holatlarda uchraydi:

$$H\text{-}N{=}C{=}N\text{-}H \leftrightarrow H_2N\text{-}C{\equiv}N$$

Bu birikma suv bilan ta'sirlashib :

$$H_2CN_2+3H_2O= 2NH_3+H_2CO_3$$

Uglerodning tibbiyotdagi ahamiyati. Uglerodning juda ko'p birikmalar hosil qila olish qobiliyati tufayli turli-tuman hayvonot va o'simlik dunyosi mavjuddir. Uglerodning, vodorod, kislorod, azot, fosfor va oltingugurt bilan hosil qilgan birikmalari tirik biologik to'qimalarning asosini tashkil etadi. Ular tirik tananing asosiy massasini tashkil qiladi. Kishi tanasining 16 kg ugleroddan iboratdir (70 kg). Havo tarkibidagi uglerodning miqdori 0,03 % dan iborat bo'lib u 10% dan ortsa , inson halok bo'ladi.

Kishi zaharlanganda, nafas olish markazi shikastlanganda va behush holatida bo'lganida karbonat angidridning kislorod bilan aralashmasi (karbogen) ingalatsiya sifatida ishlatiladi.

Uglerod (II) oksid – is gazi, kuchli zahar bo'lib, nafas olganda qondagi gemoglobin bilan birikadi va karboksogemoglobin hosil qiladi. Buning natijasida gemoglobinning kislorod tashish xususiyati yo'qoladi. Havoda 1% **CO** bo'lsa, u o'limga olib keladi.

Sianid kislota ham kuchli zahar bo'lib, uning O,O5 g miqdori insonni o'ldiradi. Uning tuzlari ham zaharlidir. U to'qimaning oksidlovchi fermentlari bilan birikadi, chunki to'qima fermenti tarkibida uch valentli temir bo'lib, u sianid ioni bilan katalitik faol bo'lmagan kompleks birikma hosil qiladi. Bu esa to'qimalarning o'z navbatida ishdan chiqishiga va zaharlanishiga olib keladi. Sianidlar oz miqdorda ba'zi danaklarning mag'zida ham uchraydi, masalan, achiq bodom, olxo'ri, olcha va shaftoli danaklarining mag'izida bor.

$NaHCO_3$ bekarbon tabletkasining tarkibiga kirib spazmolitik, og'riq qoldiruvchi va oshqozondagi erkin kislotalarning neytrallash xususiyatiga ega.

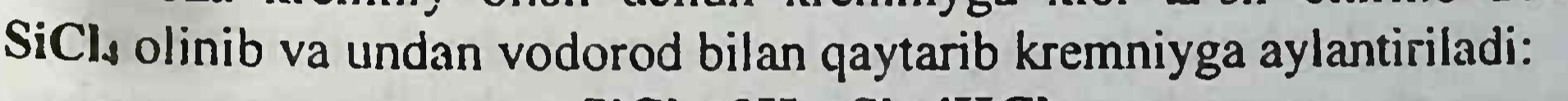
26.2. Kremniy

Tabiatda uchrashi. Yer po'stlog'ida eng ko'p tarqalgan element. Kremniy (IV) oksidi yoki silikat angidrid SiO_2 holatida uchraydi. Bundan tashqari silikatlar ham juda keng tarqalgan. **$NaAlSi_2O_8$** albast, **$KAlSi_3O_8$** ortoklaz, **$NaAlSiO_4$** nefelin, **$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$** kaolin, **$Mg_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$** asbest, **n SiO_2**- kvars va boshqalar.

Tabiatda kremniyning uchta barqaror izotoplari uchraydi: $_{14}^{28}Si$ (92,27%), $_{14}^{29}S$ I (4,68%) va $_{14}^{30}Si$ (3,5%).

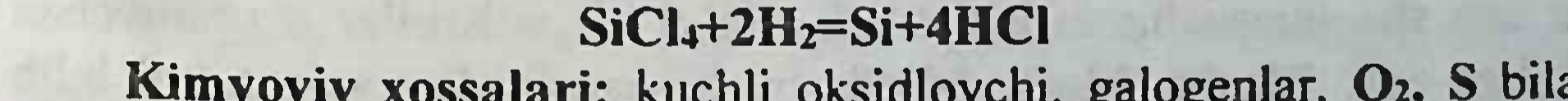
Fizik xossalari. Kremniy ikkita allotropik shakl o'zgarish holatida uchraydi: kristall va amorf. Kristall kremniy to'q kulrang yaltiroq modda oktaedrik kristallar hosil qiladi (suyuql. harorati 1423°C), elektr tokini o'tkazadi. Amorf kremniy qo'ng'ir kukun, kimyoviy jihatdan faolroq.

Olinishi. Agar qum magniy bilan suyuqlantirilsa, qo'ng'ir amorf kukun olinadi:



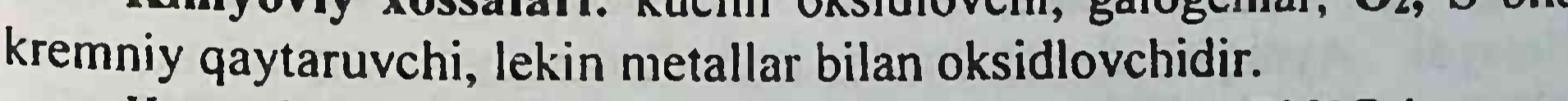
$$SiO_2+2Mg=2MgO+Si$$

Agar **$SiCl_4$** rux bilan qizdirilganda ham kremniy hosil bo'ladi:



$$SiCl_4+2Zn=2ZnCl_2+Si$$

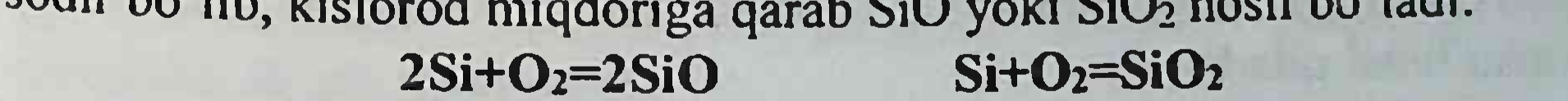
Toza kremniy olish uchun kremniyga xlor ta'sir ettirilib avval **$SiCl_4$** olinib va undan vodorod bilan qaytarib kremniyga aylantiriladi:



$$SiCl_4+2H_2=Si+4HCl$$

Kimyoviy xossalari: kuchli oksidlovchi, galogenlar, **O_2, S** bilan kremniy qaytaruvchi, lekin metallar bilan oksidlovchidir.

Kremniy va kislorod orasidagi o'zaro ta'sir 600-700°C haroratda sodir bo'lib, kislorod miqdoriga qarab SiO yoki SiO_2 hosil bo'ladi:



$$2Si+O_2=2SiO \qquad Si+O_2=SiO_2$$

Amorf kremniy ftor bilan xona sharoitida ta'sirlashadi va kremniy (IV) ftoridni hosil qiladi:

$$Si + 2F_2 = SiF_4$$

Olingan kremniy (IV) ftorid o'tkir hidli rangsiz gaz hisoblanadi.

Kremniy va xlor orasidagi reaksiya 400 °C haroratda amalga oshadi va bunda kremniy (IV) xlorid (rangsiz, tiniq suyuqlik) hosil bo'ladi:

$$Si + 2Cl_2 = SiCl_4$$

Anchagina yuqori haroratda (1000°C) kremniy azot bilan ta'sirlashganda kremniy nitrid olinadi:

$$3Si + 2N_2 = Si_3N_4$$

Kremniyning bor bilan ta'siri ham yuqori haroratda amalga oshib, turli tarkibli birikmalar: SiB_3 SiB_6 olinadi. Kremniy bilan uglerod (2000°C) o'zaro ta'sirlashib **SiC** (korborund) hosil qiladi. **SiC** d=3,17 qattiqligi jihatidan olmosga yaqin, uning suyuql. harorati 1830°C.

Kremniy ishqorlarning suyultirilgan eritmalari bilan ta'sirlashib silikatlar hosil qiladi va bu reaksiyada vodorod ajraladi:

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

Kremniy faqat ftorid kislotasida erib, boshqa kislotalarda erimaydi:

$$3Si+4HNO_3+18HF = 3H_2[SiF_6]+4NO\uparrow+8H_2O$$

Bunda $H_2[SiF_6]$ vodorod geksaftorosilikat kislotasi hosil bo'ladi u faqat eritmada mavjud bo'ladi.

Silitsidlar. Metallarning kremniy bilan hosil qilgan birikmalari ular karbidlardan tubdan farq qiladi. Silitsidlar bog'lanish ionli-kovalentdan metallgacha o'zgaradi. K_4Si_4 izolirlangan tetraedrik klaster anionlar Si_4^{4-} tarkibga ega.

Kremniyning metallar bilan ta'sirida kremniy oksidlovchi bo'ladi:

$$2Mg + Si = Mg_2Si$$

Shunga o'xshash silitsidlar **Ca, Fe, Cu, Bi** bilan olingan. Fe_3Si Fe atomlaridan iborat qirralari markazlashgan kub strukturaga ega temir atomlaridan va uning bir qismi kremniyga almashgan bo'ladi.

Silitsidlar kislotalar va yuqori haroratga chidamli, shuning uchun ular ana shu maqsadlarda ishlatiladi. Ba'zi bir silitsidlar o'zgaruvchan tarkibga ega: Mo_3Si, **MoSi**, $MoSi_2$ bu birikmalardan valentlikni bilib bo'lmaydi. Ayniqsa d-elementlar karbidlari qiyin suyuqlanuvchan moddalarga kiradi: WSi_2 (2165°C), $MoSi_2$ (2050°C), V_5Si_3 (2150°C), Ti_5Si_3 (2120°C). f-elementlarning silitidlari MSi_2 hosil qilib geksagonal qavatlar hosil qiladi.

Anchagina yuqori haroratda kremniyga suv ta'sir etadi:

$$Si+3H_2O=H_2SiO_3+2H_2\uparrow$$

Kremniyning vodorodli birikmalari. Silanlar tarkibi Si_nH_{2n+2}. Ular silanlar deyiladi va tarkibi jihatdan uglevodorodlarga o'xshab ketadi. Agar **C-C** bog'ning bog'lanish energiyasi 347,69 kJ/mol ni tashkil etsa, **Si-Si** bog'ining bog'lanish energiyasi 174,56 kJ/mol ni tashkil etadi. Shuning uchun ham silanlar beqarorroq.

Agar silitsidlarga suv yoki kislotalar ta'sir ettirilsa, ulardan silan hosil bo'lishi kuzatiladi:

$$Ca_2Si+4HCl=2CaCl_2+SiH_4\uparrow$$

SiH_4 badbo'y hidli gaz modda bo'lib, issiq ta'siriga chidamsiz:

$$SiH_4=Si+2H_2$$

Silanning yonishidan SiO_2 va suv hosil bo'ladi:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

Bu reaksiya o'z-o'zidan yonish bilan - 191°C boradi. Silanga suv ta'sir etib:

$$SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2$$

Silan xlor bilan portlash orqali oksidlanadi:

$$SiH_4 + 4Cl_2 = SiCl_4 + 4HCl$$

Agar silanga oksidlovchilar ta'sir ettirilsa, u silikat kislotagacha oksidlanadi:

$$SiH_4 + 8AgNO_3 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 8Ag + 8HNO_3$$

Kremniyning galogenli hosilalari. SiO_2 ga **HF** ta'sir etib SiF_4 (gaz modda) olish mumkin:

$$SiO_2+4HF=SiF_4+2H_2O$$

Suvdagi eritmalarda SiF_4 oson gidrolizga uchraydi:

$$SiF_4+4H_2O= H_4SiO_4+4HF$$

Kremniyning geksaftorsilikatlarga tegishli kompleks birikmalari olingan:

$$CaF_2+SiO_2+4HF=Ca[SiF_6]+2H_2O$$

Kremniy (IV) oksidiga ko'mir va xlor ta'sir etish orqali $SiCl_4$ olish mumkin:

$$SiO_2+2C+2Cl_2=SiCl_4+2CO$$

Kremniy (IV) xlorid ham oson gidrolizga uchraydigan rangsiz (qayn, harorati 57,6°C) suyuqlik:

$$SiCl_4+4H_2O=H_4SiO_4+4HCl$$

$SiBr_4$ (suyuql.harorati 5,2 °C) va SiI_4 (suyuql. harorati 12O,5°C) qattiq moddalardir. Kremniyning galogenli hosilalari gidrolizga oson uchragani uchun tutab turadi.

Kremniyning kislorodli birikmalari. Kislorod bilan Si kremniy *(II)* oksidi **SiO** va kremniy qo'sh oksidi **SiO_2** hosil qiladi. SiO –qiyin suyuqlanuvchan birikma karkas strukturaga ega. Kemnizemni 1300°C da qizdirilishidan hosil bo'lib, kondensatsiyalanganda qora kukun hosil qiladi, so'ngra havoda asta-sekin SiO_2 gacha oksidlanadi. Qattiq holatda SiO ancha kimyoviy barqaror, u kislotalarda HF dan boshqasida erimaydi.SiO ishqorlarda oson eriydi:

$$SiO+2NaOH=Na_2SiO_3+H_2$$

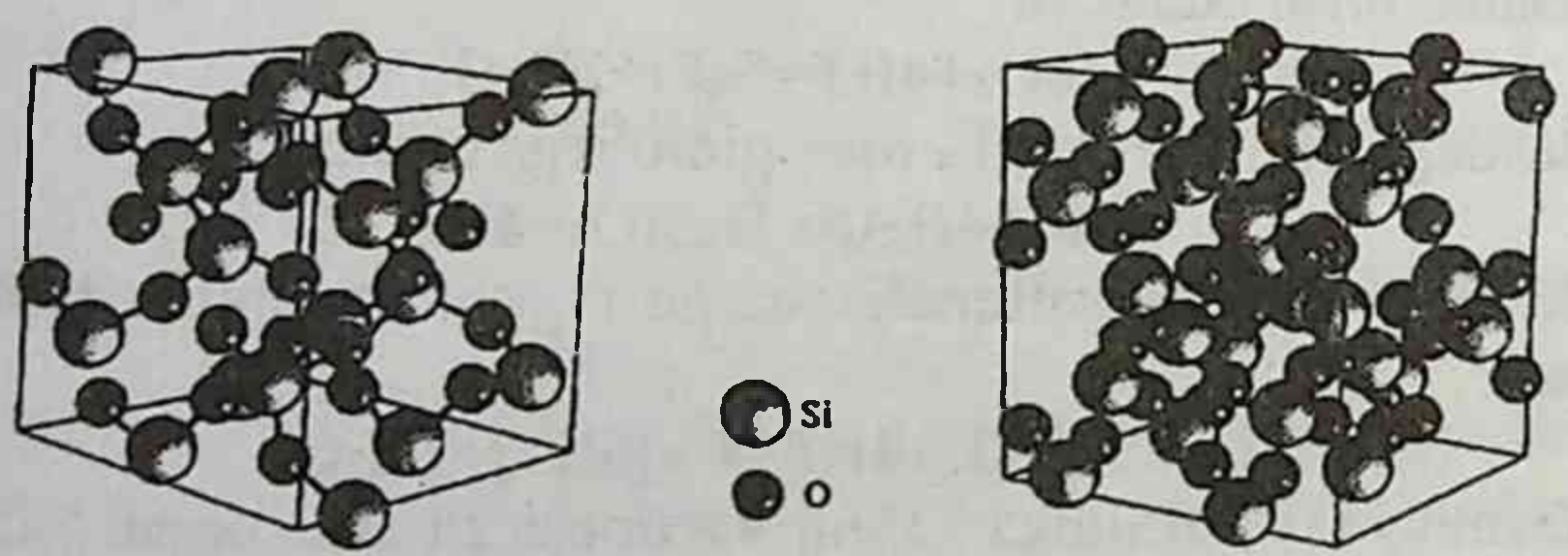
SiO_2 (1710 °C da suyuqlanadi) tabiatda kvars, kristallobolit, kizelgur nomlari bilan ma'lum. **SiO_2** kislotalar ta'siriga chidamli:

$$\mathbf{2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O}$$

$$\mathbf{Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2}$$

Na_2SiO_3 va **K_2SiO_3** eruvchan shisha deyiladi. **SiO_2** sement, shisha, fosfor ishlab chiqarishda va eruvchan shisha olishda ishlatiladi.

Odatdagi bosim va haroratda SiO_2 ning uch xil shakl o'zgarishlari[67]: kvars, tridimit va kristabolit uchraydi. Har bir shakl o'zgarish uchun past va yuqori haroratdagi shakllar ma'lum. Ular SiO_4 tetraedrlaridan iborat (26.13-rasm), uch o'lchamli panjarada qo'shni tetraedrlar hamma kislorod atomlari bilan bog'langan va umumiy tarkib SiO_2 bo'ladi. Har bir kislorod atomi ikkita tetraedrga tegishli bo'ladi. Kristabolitning tuzilishi ko'rsatilgan (26.14-rasm).



26.13-rasm. α -kvarsning tuzilishi.

26.14-rasm. Kremniy kislorod tetraedrlaridan iborat kristabolitning tuzilishi.

H_2SiO_3 metakremniy kislotasi. Tabiatda silikat kislota tuzlari holida uchraydi. Silikat kislota suvda erimaydi.

---

[67] Неорганическая химия: В 3 т./ Под ред.Ю.Д.Третьякова,Т.2:Химия непереходных элементов:Учебник для студ. Высш.учеб.заведений/ А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов.-М.:Издательский центр «Академия»,2004.-129с.

$$Na_2SiO_3 + 2HOH = H_2SiO_3\downarrow + 2NaOH$$
$$H_2SiO_3 + 4HF = 3H_2O + SiF_4$$
$$2HF + SiF_4 = H_2[SiF_6]$$

Silikat kislotasi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishmaydi.

$$SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl$$

Silikat kislotaning kukuni havosiz joyda qizdirilib quruq H_2SiO_3 olinadi, bu modda silikagel deyiladi. Silikagel adsorbsiya qilish xossaga ega. Neft va moylarni tozalashda ishlatiladi. H_2SiO_3 zolini gazlamaga, yog'och va qog'ozga singdirish uchun ishlatiladi.

Kremniy kislotasi va uning tuzlari:

$2H_2SiO_3 = H_2Si_2O_5 + H_2O$ $H_2O \cdot 2SiO_2$ dimetakremniy kislotasi.

$3H_2SiO_3 = H_2Si_3O_7 + 2H_2O$ $H_2O \cdot 3SiO_2$ trimetakremniy kislotasi.

$2H_4SiO_4 = H_6Si_2O_7 + H_2O$ $3H_2O \cdot 2SiO_2$ diortokremniy kislotasi.

Ortokremniy kislotasining suvda eriydigan tuzlari eritmada ishqoriy muhitni ko'rsatadi, buning sababi uning gidrolitik parchalanishi va polikremniy kislotasining tuzlarini hosil qilishi hisoblanadi:

$$2Na_2SiO_3 + HOH = Na_2Si_2O_5 + 2NaOH$$

Shisha. Kremniy (IV) oksidi va metallarning silikatlari aralashmasining hosil qilgan amorf rangsiz qotishmalari shisha deyiladi. Shisha olishda oq qum, soda va ohaktosh asosiy xomashyodir:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow$$

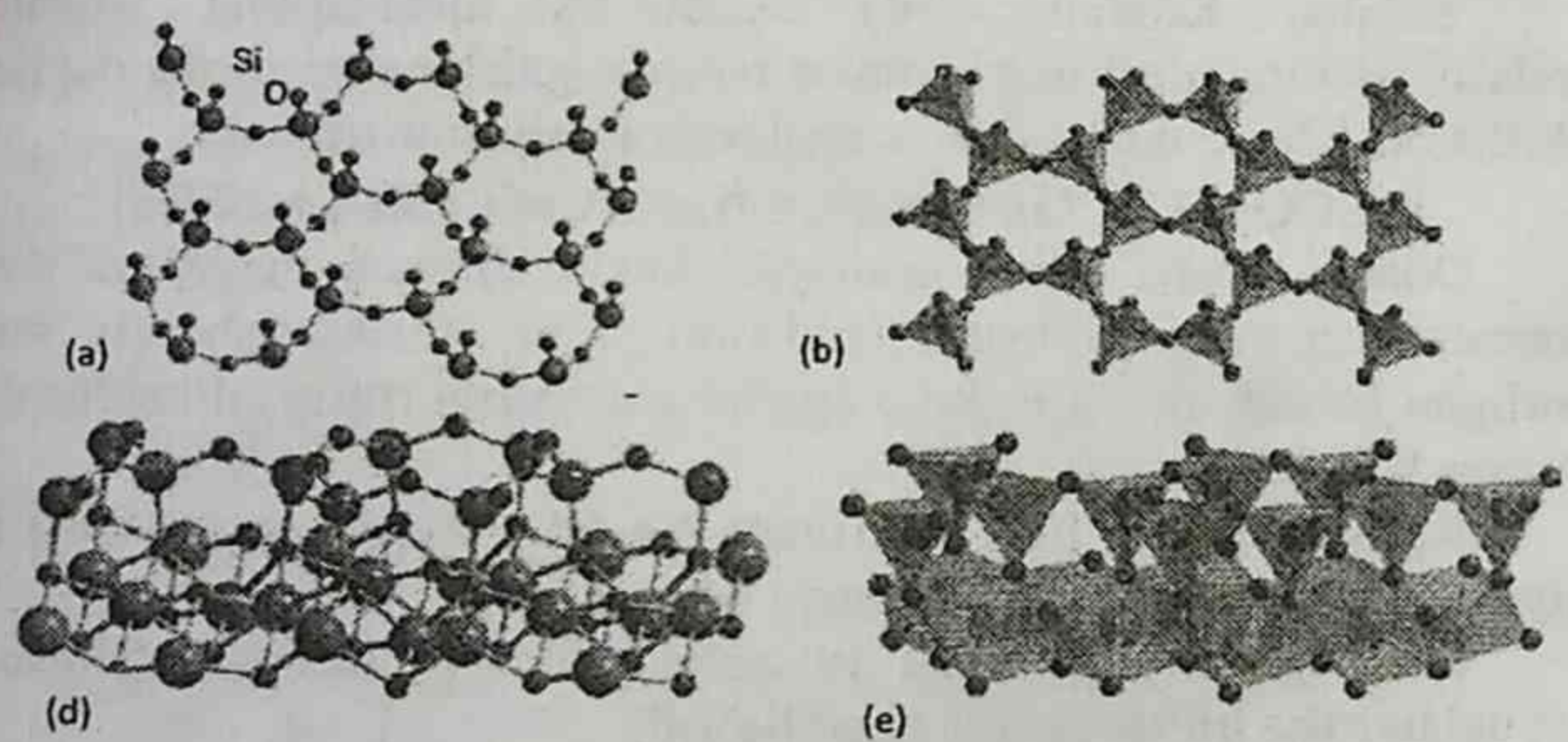
Odatda shisha suvda erimaydi. Lekin shishani maydalab suvda aralashtirilsa va fenolftalein indikatori ta'sir ettirilsa ishqoriy muhit borligini ko'rish mumkin. Bu o'zgarish shishadagi natriy silikat hisobiga yuzaga keladi.

Agar shisha pishirish jarayonida Na_2CO_3 o'rniga potash ishlatilsa, **qiyin suyuqlanuvchan** shisha hosil bo'ladi.

SiO_2 ga kaliy karbonat va qo'rg'oshin (II) oksidi qo'shilsa va suyuqlantirilsa **billur shisha** hosil bo'ladi.

Kvars shisha ham katta amaliy ahamiyatga ega. SiO_2 tabiatda kristallik mineral kvars holatida uchraydi. Kvarsning rangsiz kristallari oxirida olti qirrali piramidaga ega bo'lgan olti qirrali prizma bo'lib, u tog' billuri deyiladi. Ana shu kvarsni elektr pechlarida qizdirilishidan kvars shisha hosil bo'ladi. Kvars shisha odatdagi shisha o'tkazmaydigan ultra binafsha nurlarini o'tkazadi. Uning termik kengayish koeffitsiyenti juda kichik. Kvarsdan yasalgan buyumlar qattiq qizdirilib, so'ngra birdaniga sovuq suvga sovitilsa ham sinib ketmaydi.

Alumosilikatlar[68]. Kop minerallar qavatli alumosilikatlar bo'lib ularni tarkibida litiy, magniy, temir bor. Bunday minerallar qatoriga kaolin, talk va har xil slyuda kiradi. 26.15-rasmda silikat qavatlarining tuzilishi berilgan. Kaolinit tarkibi $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ ba'zan u xitoy tuprog'i ham deyiladi. Alumosilikatlarda Al^{3+} ioni silikat qavatlari orasida joylashgan bo'ladi. Shunday minerallardan biri pirofillit – $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$. Agar ikkita Al^{3+} ioni oktaedrik holatda uchta Mg^{2+} ioniga almashsa, talk minerali hosil bo'ladi. Uni formulasi $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$. Talk minerallari qo'lda oson siziladi va ushlab ko'rilganda surilishi yaxshi bo'ladi. Muskovit - $KAl_2(OH)_2Si_3Al_{10}$ zaryadlangan qavatga ega bitta Al pirrofillitdagi kremniy o'rnini olgan. Elektrostatik ta'siri tufayli muskovit (26.15-rasm d) yumshoq emas. Kremniyning ustiga joylashgan kislorod atomlari bilan tetraedrlar to'rining yuqoridan ko'rinishi(a); Tetraedrlar to'rini yon tomondan ko'rinishi Si-O qavatlari MO_6 oktaedrlar bilan bog'langan (b); bu yerda M=Mg(d). Agar $M=Al^{3+}$ bo'lsa, har bir pastdagi atom OH bilan almashadi va kaolinit mineralini tuzilishini 1:1 nisbatda ifodalaydi (e).

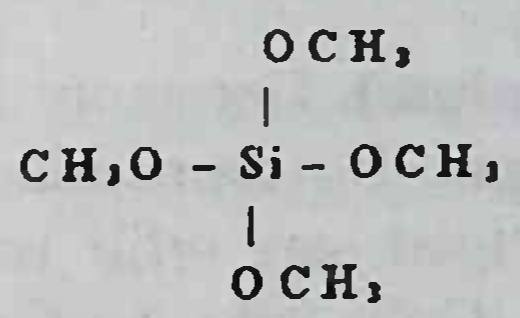


26.15-rasm. Kremniyning ustiga joylashgan kislorod atomlari bilan tetraedrlar to'rining yuqoridan ko'rinishi(a); Tetraedrlar to'rini yon tomondan ko'rinishi Si-O qavatlari MO_6 oktaedrlar bilan bog'langan(b); Bu xrizotil strukturasi, bu yerda M=Mg(d). Agar M Al^{3+} bo'lsa har bir pastdagi atom OH bilan almashadi va kaolinit mineralini tuzilishini 1:1 nisbatda ifodalaydi(e).

---

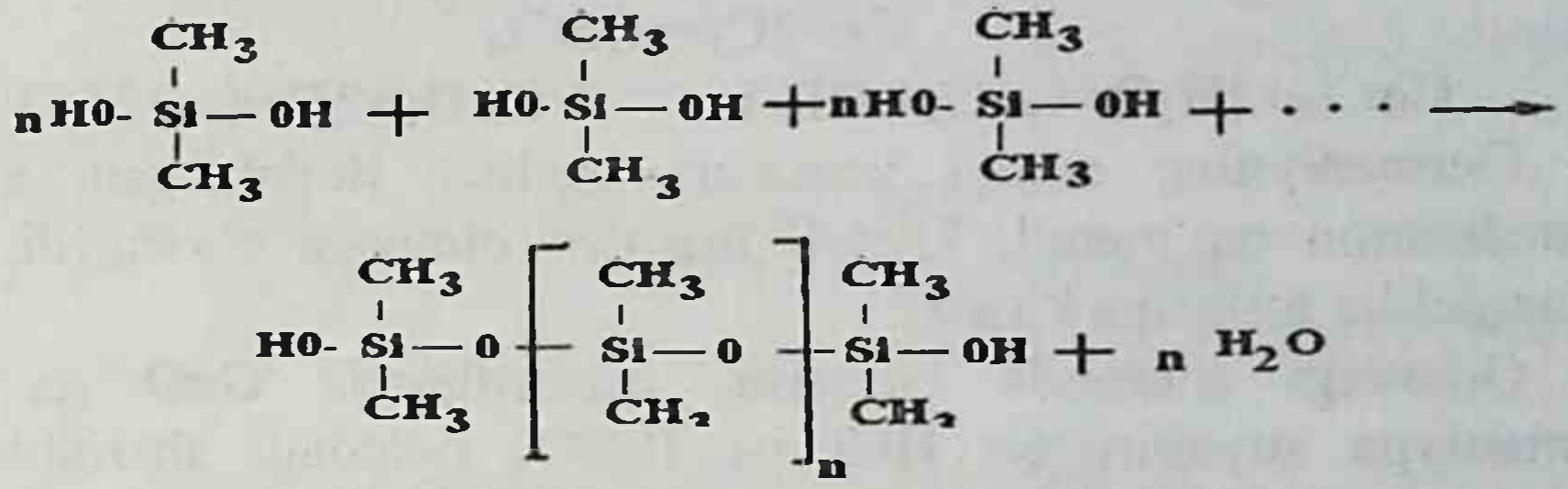
[68] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-570 с.

Kremniy organik birikmalar. 1936-yili rus olimi akademik K.A. Andrianov kremniy organik birikmalar sintez qilish usulini topdi. Buning uchun ortokremniy kislotasining organik murakkab efirlari olindi. Bunda u gidroksil guruhini uglevodorod radikallariga almashtirdi:



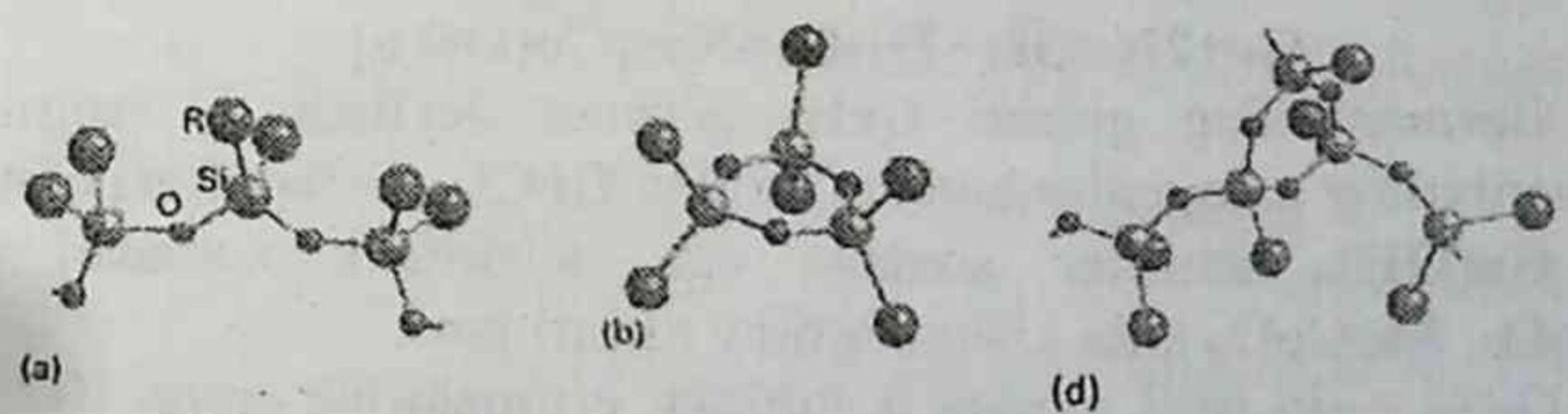
ortokremniy kislotasining tetrametilefiri.

Bu moddalarni gidrolizlab tarkibida gidroksil guruhlari tutgan birikmalar olish mumkin:



Kondensatsiyalanish darajasiga qarab, **-Si-O-Si-** bog'lari kichik sonlar bo'lganda suyuqlik, bu bog'lar ko'p takrorlanganda esa silikon kauchuklar olinadi.

Silikon kauchuklarning chiziqli strukturasi (26.16-rasm a), yopiq zanjirli elementar qismi (b) va ikkala struktura saqlagan polimer zanjirini ko'rinishi (26.16-rasm d).



26.16-rasm[69]. Silikon kauchuklarning chiziqli, yopiq va ikkala holat ushlagan polimerlari.

Kremniy organik birikmalar **-Si-O-Si-** bog'larining takrorlanishiga qarab moysimon, kauchukka o'xshash yoki qattiq polimer moddalardir.

---

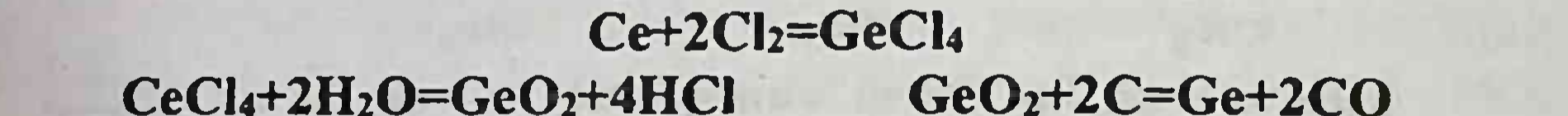
[69] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 371.

Bunday kauchuklar organizm uchun mutlaqo bezarar bo'lgani tufayli undan odam organizmi uchun kerakli ichki protezlar tayyorlanadi.

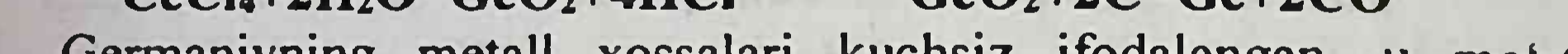
26.3. Germaniy, qalay va qo'rg'oshin

Germaniy (Germanium). Germaniy 1886-yilda nemis kimyogari Vinkler tomonidan ochilgan. Bu elementlarning metallik xossalari **Ge, Sn, Pb** qo'rg'oshinga o'tgan sari ortib boradi. Germaniyning asosiy minerali argirodit **$4Ag_2S \cdot GeS_2$** yoki **Ag_8GeS_6**. Germanit minerali ham bor - $Cu_3(Fe,Ge)S_4$ tarkibida 10% ga qadar germaniy bo'ladi.

Germaniy olish uchun shu rudaga xlor ta'sir ettirilib, xloridga o'tkaziladi, suv ta'sirida oksidga, so'ngra ko'mir bilan qaytariladi.



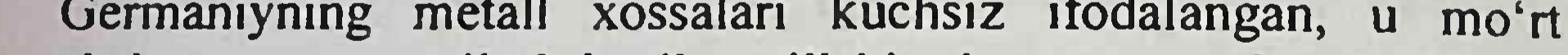
$$Ce+2Cl_2=GeCl_4$$



$$CeCl_4+2H_2O=GeO_2+4HCl \qquad GeO_2+2C=Ge+2CO$$

Germaniyning metall xossalari kuchsiz ifodalangan, u mo'rt kumushsimon oq metall, kristall tuzilishi olmosga o'xshaydi. Yarim o'tkazgichlar toifasiga kiradi.

Odatdagi sharoitda barqaror, qizdirilganda **GeO** ga o'tadi. Germaniyga suyultirilgan **HCl** va **H_2SO_4** odatdagi sharoitda ta'sir etmaydi. Konsentrlangan. HNO_3 germaniyni kislotasigacha oksidlaydi:

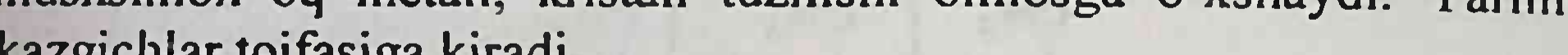


$$Ge+4HNO_3= H_2GeO_3+4NO_2+H_2O$$

Germaniy sovuqdayoq H_2SO_4 bilan ta'sirlashadi va germaniy (IV) birikmalarini hosil qiladi:

$$Ge+4H_2SO_4=Ge(SO_4)_2+2SO_2\uparrow+4H_2O$$

Germaniy ishqorlar bilan ta'sir etmaydi, lekin vodorod peroksidi ishtirokida oson ta'sir etadi:



$$Ge+2NaOH+2H_2O_2=Na_2[Ge(OH)_6]$$

Germaniyning gidridi **GeH_4** german deyiladi. U rangsiz gaz. Germaniyning galogenlar bilan ta'siridan **$GeCl_4$, $GeBr_4$,GeI_4** olingan.

$Ge(OH)_4$ amfoter xossaga ega. Kislotalik xossalari kuchli. **H_2GeO_3, $MeGeO_3$** kabi kislotalarning tuzlari bor.

GeS_2 sariq tusli modda u sulfidlar eritmalarida eriydi. Ge asosan radiotexnikada yarim o'tkazgich sifatida ishlatiladi. Ge va uning oksidi katalizator sifatida qo'llaniladi.

Qalay (Stannum). Insoniyatga qadimdan ma'lum element. Eng ko'p uchraydigan birikmasi – qalaytosh (**SnO_2**). **SnO_2** dan ko'mir bilan qaytarilib qalay olinadi.

$$SnO_2+2C=Sn+2CO$$

Qalay 231°C suyuqlanadi. Odatdagi sharoitda havo va kislorodi bilan oksidlanmaydi. Suv bilan ta'sirlashmaydi. Qalayga kislotalar sekin ta'sir etadi. Qaynoq **HCl** qalayni eritadi.

$$Sn+2HCl= SnCl_2+H_2$$

$Sn(OH)_2$ oq tusli suvda kam eriydigan modda. Na_2SnO_2 tuzlari stannitlar ma'lum.

Agar qalayga konsentrlangan nitrat kislota ta'sir ettirilsa:

$$Sn+4HNO_3= H_2SnO_3+4NO_2+H_2O$$

Shunda oq kukun holatdagi β-qalay kislotasi hosil bo'ladi. U kislota va ishqorlarda erimaydi. Bundan tashqari kislota va ishqorlarda eriydigan α- qalay kislotasi ham uchraydi. U $SnCl_4$ ga NH_4OH ta'sir ettirib oq cho'kma holida ajratib olinadi:

$$SnCl_4+4NH_4OH=H_2SnO_3 +4NH_4Cl +H_2O$$

α- qalay kislota konsentrlangan HCl va ishqor eritmalari ta'siridan tegishli tuzlarga aylanadi:

$$H_2SnO_3+4HCl= SnCl_4+3H_2O$$

$$H_2SnO_3+2NaOH+H_2O=Na_2[Sn(OH)_6]$$

Qaynoq konsentrlangan kislotalar ta'sirida qalayning (IV) tuzlari hosil bo'ladi.

$$Sn+4H_2SO_4=Sn(SO_4)_2+2SO_2+4H_2O$$

U amfoter xossaga egaligi tufayli ishqorlarda erib stannitlarga o'tadi.

$$Sn+2NaOH=Na_2SnO_2+H_2$$

Qalay gidrid SnH_4(stannan) oson parchalanadigan, juda zaharli gaz modda. Qalayning ikkita oksidi bor **SnO**(qora rangli) va SnO_2(oq rangli). $SnCl_2$ ikki xildagi komplekslar hosil qiladi:

$$K[SnCl_3],\ K_2SnCl_4].$$

SnO va $Sn(OH)_2$ amfoter tabiatli, ular oson gidroksistannatlar hosil qiladi:

$$Sn(OH)_2+2NaOH=Na_2[Sn(OH)_4].$$

$SnCl_2$ yoki $Na_2[Sn(OH)_4]$ kuchli qaytaruvchilar hisoblanadi:

$$3Na_2[Sn(OH)_4]+2Bi(NO_3)_3+6NaOH=2Bi\downarrow+3Na_2[Sn(OH)_6]+6NaNO_3$$

Qalay sulfid – qoramtir jigarrangli qattiq modda (**SnS**) ammoniy persulfidi bilan SnS_2 (sariq tusli, qattiq modda) hosil qilishi va tiostannatlarga aylanishi mumkin:

$$SnS+(NH_4)_2S_2=SnS_2+(NH_4)_2S\ ;\ SnS_2+(NH_4)_2S=(NH_4)_2SnS_3$$

Mana shunda sariq tusli "oltin hal" deyiladigan oltin rang bo'yoq hosil bo'ladi.

SnO_2 suvda erimaydi. Ishqorlar bilan suyuqlantirilganda K_2SnO_3, K_4SnO_4 birikmalarini hosil qiladi.

Bu tuzlar suvda eriydi, lekin oson gidrolizlanadi. SnO_2 ishqorlarda eriydi va gidroksostannatlar hosil qiladi:

$$SnO_2+2NaOH+2H_2O=Na_2[Sn(OH)_6];$$

$$Sn(OH)_4+2NaOH=Na_2[Sn(OH)_6]$$

$Sn(OH)_4$ –amfoter modda, lekin asos xossalari ustun turadi.

$SnCl_4$ havoda tutaydigan suyuqlik (qayn. harorati 112°C). Qalayga xlor ta'sir ettirilib olinadi. $SnCl_4$ oson gidrolizga uchraydi:

$$SnCl_4+3H_2O= H_2SnO_3+4HCl$$

$SnCl_4$ xlorid kislota bilan $H_2[SnCl_6]$ geksaxlorstannat kislotani hosil qiladi:

$$SnCl_4+2HCl=H_2[SnCl_6]$$

Bu kislotaning $Na_2[SnCl_6]$ va $(NH_4)_2[SnCl_6]$ kabi tuzlari ma'lum.

Qo'rg'oshin (Plumbum). Eng ko'p tarqalgan galenit yoki qo'rg'oshin yaltirog'i - **PbS**. Uning anglezit $PbSO_4$, krokoit $PbCrO_4$, serussit $PbCO_3$ minerallari bor.

Sanoatda asosan **PbS** dan olinadi.

$$2PbS+3O_2= 2PbO+2SO_2$$

$$PbO+C= Pb+CO$$

Kulrang tusli metall, 327 °C da suyuqlanadi. Qo'rg'oshin galogenlar, oltingugurt, vodorod bilan hosil qilgan birikmalar kovalent tabiatga ega.

Suyultirilgan kislotalar qo'rg'oshinga ta'sir etmaydi. Bu qo'rg'oshin xloridlari va sulfatlarining eruvchanligi yomonligiga bog'liq.

Konsentrlangan sulfat kislotaga qo'rg'oshin ta'sir ettirilsa eriydigan tuzi $Pb(HSO_4)_2$ hosil bo'lshi bilan boradi. Qo'rg'oshinga suyultirilgan nitrat kislota ta'sir ettirilsa **NO**, agar konsentrlangan nitrat kislota ta'sir ettirilsa NO_2 hosil bo'ladi:

$$3Pb+8HNO_3=3Pb(NO_3)_2+2NO+4H_2O$$

Qo'rg'oshin asetatlarda yaxshi eriydi va qo'rg'oshin asetatini hosil qiladi:

$$2Pb+4CH_3COOH+O_2= 2Pb(CH_3COO)_2+2H_2O$$

Qaynoq ishqorlarda qo'rg'oshin yaxshi eriydi va gidroksiplumbatlarni hosil qiladi:

$$Pb+2NaOH+2H_2O=Na_2[Pb(OH)_4]+H_2$$

PbO sariq tusli modda. Qo'rg'oshinni havoda qizdirish orqali olinadi.

$Pb(OH)_2$ oq tusli modda. Qo'rg'oshin galogenidlari: PbF_2, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbI_2 oz eriydi. $Pb(CH_3COO)_2$ shirin mazzali, "**qo'rg'oshin shakari**" deyiladi.

$Pb(OH)_2$ amfoter modda uning ishqorlarda erishidan gidroksiplumbitlar olinadi: $Pb(OH)_2+4NaOH=Na_4[Pb(OH)_6]$

Agar u ishqorlarda suyuqlantirilsa, plubitlar hosil bo'lishi kuzatiladi:

$$Pb(OH)_2+2NaOH= Na_2PbO_2+2H_2O$$

PbI_2 sariq rangli. Qaynoq suvda yaxshi eriydi. Qayta kristallansa oltinsimon kristallar hosil qiladi.

$PbSO_4$ qo'rg'oshin (II) sulfati. Suvda erimaydi, lekin ishqorlarning konsentrlangan eritmasida plumbatlar hosil qilib eriydi. Undan bo'yoqlar tayyorlanadi.

$Pb(CH_3COO)_2$ qo'rg'oshin (II) atsetati. Tibbiyotda uzoq bitmaydigan yaralarni davolashda qo'llaniladi.

Pb(IV) birikmalari. PbO_2 qora qo'ng'ir rangli beqaror birikma. PbO_2 ham amfoter oksid uning kislotalik xossalari kuchliroq. PbH_4 (plumban) amalda ajratib olinmagan, beqaror birikma. PbO_2 ishqorlar bilan suyuqlantirilsa plumbatlar hosil bo'ladi:

$$Na_2O+PbO_2=Na_2PbO_3$$

Qo'rg'oshin (IV) oksidining asoslik xossalari beqaror birikmalar hosil bo'lganligi tufayli uncha ko'rinmaydi:

$$PbO_2+4HCl=PbCl_2+Cl_2+2H_2O$$

Pb (IV) galogenidlaridan PbF_4 (suyuql. harorati 600°C) gina barqaror birikma hisoblanadi. Bu birikmaning komplekslari ham ma'lum:

$$PbF_4+2KF=K_2[PbF_6]$$

Pb (IV) galogenidlari suvli eritmalarda oson gidrolizlanadi.

PbO_2 kuchli oksidlovchi bo'lib, kislotali muhitda Mn^{2+} ni MnO_4^- gacha oksidlaydi:

$$5PbO_2+2MnSO_4+3H_2SO_4=5PbSO_4+2HMnO_4+2H_2O$$

Surik Pb_3O_4 (zarg'aldoq-qizil rangli) u H_4PbO_4 ning qo'rg'oshinli tuzidir (Pb_2PbO_4). Surik nihoyatda kuchli oksidlovchi hisoblanadi:

$$2KI+Pb_3O_4+8CH_3COOH=2CH_3COOK+J_2+3Pb(CH_3COO)_2+4H_2O$$

Pb (II) ni Pb (IV) aylantirilishi uchun qo'rg'oshin (II) asetatiga qaynoq ishqor eritmasiga xlor ta'sir ettiriladi:

$$Pb(CH_3COO)_2+Cl_2+4KOH=PbO_2+2KCl+2CH_3COOK+2H_2O$$

PbO billur shisha tayyorlashda ishlatiladi. $PbCrO_4$ sariq mineral bo'yoqlar tarkibiga kiradi.

Tetraetilqo'rg'oshin –$[Pb(C_2H_5)_4]$ 200 ^0C da qaynaydigan zaharli suyuqlik. U gidrolizga uchramaydi va oksidlovchi emas. Tetraetilqo'rg'oshin benzinga qo'shilsa, uning sifatini yaxshilaydi. Qorg'oshinli akkumulatorlar tayyorlashda ishlatiladi.

Qalayning (II) anorganik birikmalari, organik birikmalarga o'xshash juda zaharli emas. Qo'rg'oshinning (II) eruvchan birikmalari zaharli.

Qo'rg'oshin va uning birikmalari nerv tomir tizimiga va qonga ta'sir qiladigan zaharlar turkumiga kiradi. Uning toksik ta'sir qilish mexanizmi juda murakkab. Pb^{2+} 14-guruh elementlari ichida kuchli kompleks hosil qilish xossasiga ega. U bioligandlar bilan mustahkam komplekslar hosil qiladi.

Bu ionlar porfirin sintezida ishtirok etadigan, gem sintezini boshqaradigan biomolekulalardagi sulfogidril molekulalarini ta'sirini yo'qqa chiqazadi. Qo'rg'oshin asetatning 0,25-5,0 % li eritmalari terining yiringli yallig'lanishida sirtqi malham sifatida ishlatiladi. Qo'rg'oshin birikmalarining antiseptik xossalari Pb^{2+} ionlarining oqsil bilan birikib qiyin eriydigan albuminatlar hosil qilishi bilan tushuntiriladi. Organizmda qo'rg'oshin miqdori juda oz (10^{-6} %).

Qalayning odam tanasidagi miqdori 10 mg bo'lib, u asosan suyak, jigar va o'pka to'qimalarida uchraydi.

26-bobga tegishli savol va masalalar

1. Nima uchun uglerod (IV) oksidini olish uchun marmartoshga sulfat kislota emas, balki xlorid kislota ta'sir ettiriladi? Tarkibida 96% $CaCO_3$ bo'lgan 1 kg marmartoshdan qancha hajm CO_2 olish mumkin?

2. Oz va ortiqcha miqdordagi CO_2 larning ishqor eritmasi bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

3. Quyidagi tuzlarning gidrolizlanish tenglamalarini molekular va ionli shakllarda yozing: Na_2CO_3, $KHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$.

4. Kalsiy karbid quyidagi sxema bo'yicha olinadi:

$CaO + C \rightarrow CaC_2 + CO$

6,4 t CaC_2 olish uchun qancha CaO kerak? Bunda qancha hajm CO hosil bo'ladi?

5. Quyidagi reaksiyalarni tugallang:

a) $Ge + HNO_3 \rightarrow$

b) $Sn + HNO_3 \rightarrow$ d) $Sn + KOH \rightarrow$

d) $Pb + KOH \rightarrow$ f) $PbO_2 + HCl \rightarrow$

6. Reaksiyalarni tugallab, tenglashtiring:

a) $Pb_3O_4 + KJ + H_2SO_4 \rightarrow$

b) $SnCl_2 + FeCl_3 \rightarrow$

d) $SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

e) $Pb_3O_4 + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 \rightarrow$

f) $Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O \rightarrow$

7. Qo'rg'oshin bilan zaharlanganda organizmdan uni chiqarish uchun natriy sulfatning 10% li eritmasi ishlatiladi. Bu nimaga asoslangan?

8. CO molekulasining tuzilishini valent bog'lanish va molekular orbitallar usullari yordamida tushuntiring.

9. α- va β- stannat kislotalarining olinish reaksiyalarini yozing.

10. Quyidagi o'zgarishlarni amalga oshiruvchi reaksiya tenglamalarini yozing: a) $CO_2 \rightarrow MgCO_3 \rightarrow Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3$

$Si \rightarrow Mg_2Si \rightarrow SiH_4$

$SiO_2 \rightarrow K_2SiO_3 \rightarrow H_2SiO_3$

11. Tarkibida 95% $CaCO_3$ tutgan 2 kg ohaktoshdan qancha hajm (n.sh.) uglerod (IV) oksidi olish mumkin? (J: 424 1).

12. Quyidagi moddalarning farmatsevtik ahamiyatini tushuntiring: $Al(OH)_3$, H_3BO_4, $Na_2B_4O_7 \cdot 7H_2O$, $NaHCO_3$, $(MgOH)_2CO_3$, $CaCO_3$, $Pb(CH_3COO)_2$, $KA1(SO_4)_2$.

13. Quyidagi jarayonlarning reaksiya tenglamalarini yozing.

$$\begin{array}{ccccccccc} & & SiF_4 & & & & & & \\ & & \uparrow & & & & & & \\ Si & \rightarrow & SiH_4 & \rightarrow & SiO_2 & \rightarrow & Na_2SiO_3 & \rightarrow & H_2SiO_3 \\ & & \downarrow & & & & & & \\ & & Si & & & & & & \end{array}$$

14. Quyidagi tuzlarning gidrolizlanish reaksiya tenglamalarini yozing. K_2CO_3, Na_2SiO_3, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$.

15. Quyidagi tuzlarning qaysi biri ko'proq gidrolizlanadi? Javobingizni asoslang. a) $Pb(NO_3)_2$ yoki $Sn(NO_3)_2$ b) $SnCl_2$ yoki $SnCl_4$.

16 Quyidagi reaksiyalarni tugallang va tenglashtiring.

a) $Si + NaOH + H_2O \rightarrow$ e) $SnS_2 + H_2S \rightarrow$

b) $Sn + HCl_{konts} \rightarrow$ f) $PbS + H_2O_2 \rightarrow$

d) $SnS + Na_2S \rightarrow$ g) $PbS + HNO_3 \rightarrow$.

17. Natriy gidrokarbonat tibbiy amaliyotida me'da shirasi kislotaliligi ortganda qo'llaniladi. Shu tuzning 10% li ($p = 1,13$ g/sm^3) eritmasi pH ini hisoblang. (J: pH = 8,35).

18. Qo'rg'oshin asetat – $Pb(CH_3COO)_2$ teri yallig'lanishda burishtiruvchi vosita sifatida ishlatiladi. 0,5% li 200 ml (p = 1,0 g/sm^3) eritma tayyorlash uchun qancha qo'rg'oshin asetat kerakligini hisoblang.

19. Quyidagi qatorda kislota – asoslik va qaytaruvchilik xossalari qanday o'zgaradi? $Ge(OH)_2 \rightarrow Sn(OH)_2 \rightarrow Pb(OH)_2$

20. Qo'rg'oshin birikmalari bilan zaharlanganda 10% li natriy sulfat eritmasi, sianidlar bilan zaharlanganda esa natriy tiosulfat eritmasi ishlatiladi. Ularning ta'sir etishini asoslab reaksiya tenglamalarini yozing.

21. Valent bog'lanish usuli va molekular orbitallar usuli bilan uglerod (II) oksiddagi kimyoviy bog'lami tushuntiring.

22. $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ ml uglerod (IV) oksidi (n.sh.) olish uchun ortiqcha kalsiy karbonatga 2 n xlorid kislota eritmasidan necha ml qo'shish kerak?

26. $SnCl_2$ eritmasida pH qiymati yettidan katta yoki kichikligini ko'rsating. Nima uchun $SnCl_2$ eritmasini tayyorlaganda unga ozgina kislota (HCl) qo'shiladi?

26. Qo'rg'oshin (II) birikmalari qaytaruvchi, qo'rg'oshin (IV) birikmalari esa oksidlovchi bo'ladi. Reaksiya tenglamasini tugallab, yarim reaksiyalar usulida tenglashtiring.

$KJ + PbO_2 + CH_3COOH = Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + NaOH =$

$PbS + HNO_{3\ konts} =$

25. Reaksiya tenglamalarini tugallab, yarim reaksiyalar usulida tenglashtiring. $H_2O_2 + PbO_2 =$ $MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 =$

26. Amaliy kimyoda $SnCl_2$ qaytaruvchi sifatida keng qo'llaniladi. Reaksiyalarni tugallab, yarim reaksiyalar usulida tenglashtiring.

$SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow$

$H_2[SnCl_4] + ...$ $SnCl_2 + HgCl_2 \rightarrow$ $SnCl_2 + FeCl_3 \rightarrow$

27. α- va β- qalay kislotalarining olinish reaksiyalarini yozing, ularning fizik va kimyoviy xossalarini ifodalang.

28. Qo'rg'oshin suyultirilgan natriy gidroksidning qaynoq eritmasida eritilganda qo'rg'oshin (II) ning koordinatsion soni 6 ga teng bo'lgan kompleks birikmasi hosil bo'ladi. Reaksiya tenglamasini tuzib, kompleks birikmani nomlang.

29. PbO_2 oksidlovchi ekanligini nazarda tutib, reaksiyalarni tugallang va yarim reaksiyalar usulida tenglashtiring:

$HCl + PbO_2 \rightarrow$ $KBr + PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

27-bob. 15-GURUH ELEMENTLARI

15-guruh elementlari qatoriga azot, fosfor, mishak, surma va vismut kiradi. Bu guruh elementlari atomining tashqi qavatida 5 tadan elektron bor. Ular 3 ta elektron biriktirishi va 5 ta elektron yo'qotishi mumkin. Shuning uchun bu elementlar +5, +3 va -3 oksidlanish darajasini namoyon etadi.

Bu guruh elementlari metallmaslardir. Metallmaslik xossasi azot va fosforga xos. As, Sb va Bi metallmaslik xossalari bilan birgalikda metall xossalarini ham namoyon etib, metall xossa vismutga qarab kuchayadi. 15-guruh elementlarining eng asosiy kattaliklari quyidagi 27.1-jadvalda keltirilgan.

15-guruh elementlarining eng asosiy kattaliklari

27.1-jadval

Asosiy kattaliklar	Azot	Fosfor	Mishak	Surma	Vismut
Atom massasi	14,006	30,97	74,82	121,75	208,98
Elektron formulasi	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Atom radusi,nm	0,071	0,13	0,148	0,161	0,182
Suyuql. harorati,°C	-210	44,1*	**	630,5	271,3
Qayn. harorati,°C	-195,8	257	**	1634	1550
Zichligi,g/sm^3	0,81***	1,83*	5,72****	6,68	9,80
Yer po'stlog'idagi miqdori, %	$1\cdot10^{-2}$	$8\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$

* oq fosfor; **615 °C sublimatsiyalanadi; *** suyuq azotga tegishli; **** kulrang mishak uchun.

Bu guruh elementlarining atom radiusi vismutga qarab ortadi, ionlanish energiyasi kamayadi.

27.1. Azot

1772-yil Rezerford tomonidan ochilgan, uni 1774-yil A. Lavuaze "Azot" deb atagan. Ko'p tarqalgan kimyoviy element. Azot yer shari atmosferasining asosiy qismini tashkil qiladi. U havoda hajm jihatdan

75,6 % dan 78,2 % gacha boradi. Havodagi azotning hissasi 75,53 % ni tashkil etsa, yer po'stlog'idagi miqdori (gidrosfera va atmosferani ham qo'shilganda) 0,04 % gacha boradi.

Azotning eng muhim birikmalaridan $NaNO_3$ chili selitrasidir. Bundan tashqari KNO_3 – hind selitrasi ham uchraydi. Azot ko'pgina muhim organik birikmalar tarkibiga kiradi.

Tabiatda azotning ikkita izotopi bor: $_7{}^{14}N$ (99,635%) va $_7{}^{15}N$ (0,365%).

Fizik xossalari. Azot rangsiz gaz, hidi va mazasi yo'q. Bir litr suvda 23,3 ml azot eriydi. Uning qaynash harorati -198°C. Azot molekulasi juda barqaror hatto 3000 °C da ham parchalanmaydi (1% atrofida parchalanadi).

Olinishi. Sanoat miqyosida havodan fraksion haydab olinadi. Haydash paytida avval azot (-195 °C), so'ngra kislorod haydaladi (-183°C). Olingan azot tarkibida oz miqdorda kislorod aralashgan bo'lib, uni tozalash uchun gazlar aralashmasi qizdirilgan mis qirindilaridan o'tkaziladi.

Laboratoriyada azot olish uchun ammoniy nitrit parchalanadi:

$$NH_4NO_2=N_2+2H_2O$$

Agar ammiak qizdirilgan mis(I) oksidi ustidan o'tkazilsa, ham azot hosil bo'ladi:

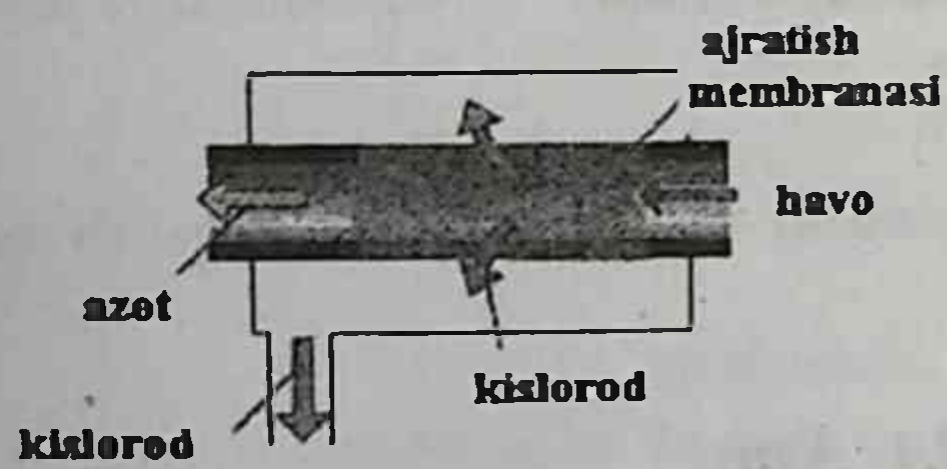
$$2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{t^0} N_2 + 3Cu + 3H_2O$$

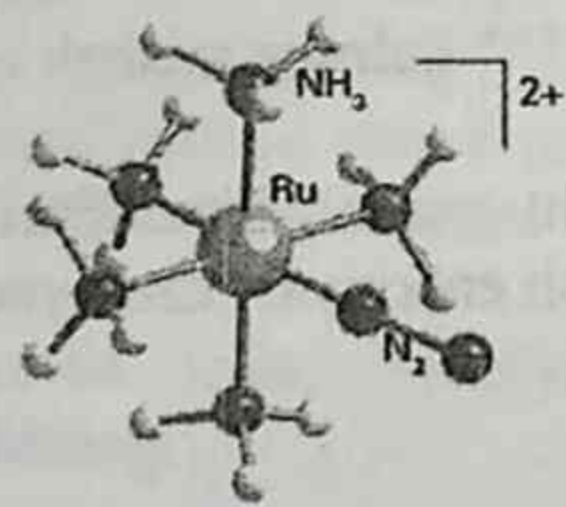
Eng toza azot metallarning nitridlarini parchalash orqali olinishi mumkin:

$$2Na_3N=6Na+N_2$$

Gidrazinning qizdirilganda parchalanishi ham laboratoriyada azot olishga imkon beradi:

$$NH_2\text{-}NH_2 \xrightarrow{t^0} 2H_2 + N_2$$





27.1-rasm. Kislorod va azotni havodan ajratishda memranalardan foydalanish sxemasi.

27.2-rasm.Pentaamminazotruteniy kationining struktura tuzilishi.

Laboratoriya sharoitlarida[70] oxirgi paytlarda azot va kislorodni ajratish uchun membranalardan foydalanish (27.1-rasm) qo'llanilmoqda. Bu usulda kislorodni ajratish osonroq. Hozirgi paytda samarali membranalar yaratish ustida qizg'in ishlar olib borilmoqda.

Azotni faollash. Azot atomi juda ko'p kerakli moddalar tarkibiga kiradi, lekin uni faolligi kam. Azot ishtirokidagi barcha sintezlar yuqori haroratda, bosim ostida va katalizator ishtirokida olib boriladi, lekin xona sharoitida boradigan reaksiyalar ham bor. Masalan litiy va azotning ta'siri yoki magniy havoda yonganida ham oksid va nitrid bir paytni o'zida hosil bo'ladi. Azot molekulasining passivligini bir qancha sabablari bor. Ulardan eng asosiysi N_2 molekulasining atomlarga parchalash uchun anchagina energiya zarurligidir.

Hozirgi paytda butun dunyoda Gaber usuli bilan yuqori haroratda va bosimda hamda katalizator ishtirokida ammiak sintezini amalga oshiriladi. Lekin bu usul ancha qimmat turadi va yuqori narxda uskunalar va anchagina energetik xarajatlar talab qiladi.

Hozirgi paytda iqtisodiy arzon va xona sharoitida azotni faollashtirishga jiddiy e'tibor berilmoqda. Havodagi azotni xona sharoitida o'zlashtiradigan bakteriyalar tuproqda mavjud bo'lib, ular nitrigenaza fermenti ta'sirida azotni NH_4+ ga aylantiradi. Bunday fermentlar dukkakli o'simliklar ildizida mavjud. Bunday fermentlarning jiddiy tahlili ko'pdan ko'p tekshiruvlarga sabab bo'ldi va 1965-yilda azotning metallar bilan komplekslarining ochilishi va pirovardida nitrogeneza fermentining tarkibini aniqlash mumkin bo'ldi. Ma'lum bo'lishicha nitogeneza fermentida aktiv markazlar sifatida Fe va Mo atomi turar ekan.

Bu kashfiyot gomogen katalizator sintez qilish imkoniyatini beradi, bu koordinatsion birikma N_2 molekulasini kordinatlaydi va azotni qaytarish imkoniyatini beradi. Haqiqatda molekular azotning juda ko'p komplekslari olingan. Ba'zi holatlarda suvdagi eritmadan azot o'tkazilsa quyidagi jarayon amalga oshadi:

$$[Ru(NH_3)_5(OH_2)]^{2+}(aq) + N_2(aq) \rightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}(aq) + H_2O(s)$$

CO ga o'xshash, N_2 molekulasi ham ligand sifatida kimyoviy reaksiyaga kirishadi. Ru (II) kompleksida N-N bog'i odatda erkin molekuladan salgina farq qiladi. Lekin eng asosiysi, N_2 metall aktiv markaz bilan koordinatsiyalanadi va N-N- bog'i bir-biridan uzayadi. Ruteniy (II) ning tarkibida molekular azot tutgan kompleksini struktura

---

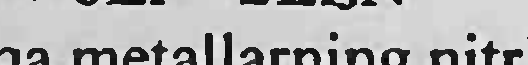
[70] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 378

tuzilishi 27.2-rasmda berilgan. Afsuski, hozirgacha bunday komplekslar yaratilmagan, lekin tadqiqotlar davom etmoqda.

Kimyoviy xossalari. Azot molekulasi ikki atomli **(:N≡N:)** . Molekulaning atomlarga parchalanish energiyasi 940 kJ/mol. 3000 °C da faqat 0,1% parchalanadi. U kimyoviy raksiyaga kirishmaslikda inert gazlarga o'xshab ketadi.

Lekin ba'zi mikroorganizmlar azotni o'zlashtirish xossasiga ega, bunda murakkab organik o'g'it hosil bo'ladi.

Odatdagi haroratda azot faqat litiy bilan ta'sirlashadi va uning nitridini hosil qiladi:



$$N_2 + 6Li = 2Li_3N$$

Qizdirilganda oson boshqa metallarning nitridlari hosil bo'ladi:

$$6Na+N_2=2Na_3 \qquad N\ 3Ca+N_2=Ca_3N_2$$

Ishqoriy va ishqoriy - yer metallari nitridlari kristall moddalar suvda oson gidrolizlanadi:

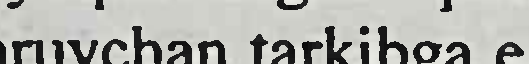
$$Na_3N+3H_2O=3NaOH+NH_3$$

Metallardan tashqari nitridlar metallmaslar bilan ham hosil bo'ladi:

$$Si_3N_4,\ P_3N_5,\ BN,\ Ge_3N_4$$

2000-3000 °C da suyuqlanadigan polimer moddlardir. d-elementlarning nitridlari o'zgaruvchan tarkibga ega bo'lib, ular metallik xossalarga ega. Bunday nitridlar juda qattiq, qiyin suyuqlanadi. Ular suv, kislota va ishqorlar hamda oksidlovchilar ta'siriga chidamli hisoblanadi. Masalan,**TiN** (3220 °C), **HfN** (2982°C), **TaN** (3090°C).

Azot va kislorodning o'zaro ta'siri qaytar reaksiya bo'lib 1500°C dagina sezilarli tezlikda ketadi va azot (II) oksidi hosil bo'ladi:



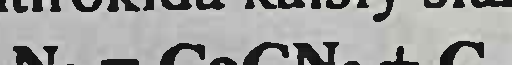
$$N_2+O_2 \leftrightarrow 2NO + \Delta H$$

Azotga, xlor, ozon va ftor ta'sir etmaydi. Azotning vodorod bilan o'zaro ta'siri yuqori haroratda va qaytar tarzda sodir bo'lib, bunda ammiak hosil bo'ladi:

$$N_2+3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$$

Agar elektrod ko'mir bo'lsa, azot atmosferasida vodorod ishtirokida 33 % HCN hosil bo'ladi.

Kalsiy karbidi va azot ishtirokida kalsiy sianamidi hosil bo'ladi:



$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

Ishlatilishi. Azotning ishlatilishi ammiak, nitrat kislota va azotli o'g'itlar olishda xomashyo sifatida qo'llanilishidir.

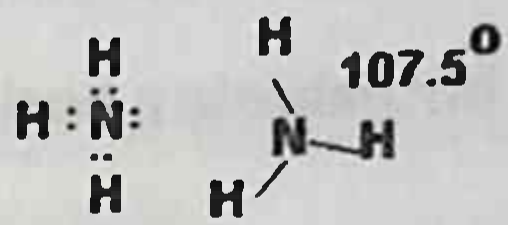
27.2. Azotning vodorodli birikmalari

Azotning vodorod bilan to'rtta asosiy birikmasi bor:

NH_3 – ammiak, **H_2N-NH_2** – gidrazin, **NH_2OH**-gidroksilamin, **$H[N_3]$** – azotovodorod kislotasi (triazid).

Ammiak. NH_3 – tabiatda ko'p miqdorda oqsil moddalar tarkibida, ammoniy tuzlari holida uchraydi. NH_3 – rangsiz gaz, o'ziga xos hidi bor. Qaynash harorati -33,4°C, d=0,77 g/l 1 litr ammiak og'irligi 0.7709 gr.

$$2NH_3 \overset{>t^o}{\leftrightarrow} N_2 + 3H_2 - 46{,}19\ kJ$$



NH_3 molekulasida azot atomi sp^3 gibridlangan, gibrid orbitallardan birida bir juft elektron joylashgan. Molekula qutbli μ=1,46 D. Molekula uch yoqli piramida tuzilishga ega.

Ammiak qaytaruvchi va u kislorod atmosferasida oksidlanadi:

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2$$

Agar ammiakni (800°C) oksidlanishi katalizator ishtirokida (Pt-Rh) amalga oshsa:

$$4NH_3 + 5O_2 \Leftrightarrow 6H_2O + 4NO$$

NO dan, **NO_2** va undan **HNO_3** olinadi.

Ammiakdan yod ta'sir etish orqali yod nitridi (NI_3) olinadi:

$$NH_3 + 3J_2 = 3HJ + NI_3$$

Yod nitridi ammiak bilan ta'sir etadi:

$$NJ_3 + NH_3 = NH_3 \cdot NJ_3$$

$$3NH_3 + 3HJ = 3NH_4J$$

Ammiak xlor yoki brom atmosferasida oksidlansa:

$$2NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$$

$$2NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6HBr$$

Ammiak 300°C qizdirilgan **$KClO_3$** ustidan **NaOH** ishtirokida o'tkazilsa, **NO_3^-** gacha oksidlanadi.

$$3NH_3 + 4KClO_3 + 3NaOH = 3NaNO_3 + 4KCl + 6H_2O$$

Ammiak kompleks birikmalar hosil qilishi mumkin, chunki unda 2 ta bo'linmagan elektronlar jufti mavjud. **$[NH_3]\cdot HCl$** ammoniy tuzlari **$[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$** kompleks ammiakatlar hosil bo'ladi.

$NH_3 + H_2O = [NH_4]^+ + OH^-$ kuchsiz ishqor.

Ammiakning olinishi. Laboratoriyada ammoniyli tuzlarga ohak ta'sir ettiriladi:

$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 = 2H_2O + 2NH_3\uparrow + CaSO_4$$

$$2NH_4Cl + CaO = 2NH_3\uparrow + CaCl_2 + H_2O$$

Nitridlar gidrolizida ham ammiak hosil bo'ladi:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$$

Sanoatda ammiak toshko'mirni koksga aylantirganda hosil bo'ladi.

Azot va vodoroddan ammiak sintez qilish Taber usuli ham deyiladi:

$$3H_2 + N_2 \leftrightarrow\Leftrightarrow 2NH_3 + 46.19\ kJ./mol$$

Ammiak hosil bo'lishining bosimga bog'liqligi

27.2-jadval

t^0	1atm	100 atm	1000 atm
200	15,30	80,6	98,3
600	0,049	4,5	31,4
1000	0,0044	0,44	< 12,9

Odatda, bu jarayonda harorat 500-600°C, bosim 1000 atm, katalizator-temir va promotorlar sifatida $K_2O+Al_2O_3$ qo'shiladi (27.2-jadval). Bosimning ortishi va haroratning pasayishi muvozanatni ammiak hosil bo'lish tarafiga qarab suradi. Reaksiyaga kirishmagan azot va vodorod yana reaksion sistemaga kiritiladi.

Franko va Karlo usuli kalsiy sianamidga suv bug'i ta'siriga asoslangan:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3\downarrow + 2NH_3$$

$CaCN_2$ – g'o'zani defolianti (bargini to'kuvchi) sifatida ishlatiladi. Uni olish uchun ohaktoshga ko'mir ta'sir ettiriladi:

$$CaCO_3 + 4C = CaC_2 + 3CO$$

Hosil bo'lgan karbidlarga elektr yoyi ishtirokida azot ta'sir ettirilganda kalsiy sianamidi hosil bo'ladi:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

Nitridlardan aluminiy nitridini gidrolizlanishi ham texnik ahamiyatga ega bo'lib, bu usulda(Erlek usuli) ham ammiak olinadi:

$$AlN + 3H_2O = Al(OH)_3 + NH_3$$

Nitridlar – azotning har xil elementlar bilan birikmasi. d - elementlarning nitridlari yuqori qattiqlikka ega.

Ishlatilishi: Ammiak ko'p birikmalar olish uchun zaruriy xomashyo, masalan: HNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 olish uchun sarflanadi. Bundan tashqari ammiak soda (Solvey usuli), mochevina $CO(NH_2)_2$ va nashatir spirti (10% li NH_4OH) olish uchun ham sarflanadi).

Natriy amid - $NaNH_2$, rangsiz kristall. Suyuqlanish harorati 210°C. Natriyning suyuq ammiak bilan ta'siri orqali olinadi:

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2\uparrow$$
$$2NaNH_2 + 2Na = 2Na_2HN + H_2\uparrow$$
$$2Na_2NH + 2Na = 2Na_3N + H_2\uparrow$$

$NaNH_2$–natriy amidi, Na_2NH– natriy imidi, Na_3N–natriy nitrid hosil bo'ladi.

Ammoniyning hamma tuzlari issiqlikka chidamli emas. Ammoniy tuzlari termik parchalanishi mumkin.

1. Ammoniy tuzlari uchuvchan birikmalar hosil qilib parchalanishi:

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t^0} 2NH_3\uparrow + H_2O + CO_2\uparrow$$
$$NH_4Cl = NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

2. Qisman termik parchalanishi:

$$(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{t^0} NH_3 + [NH_4]HSO_4$$
$$(NH_4)_3PO_4 \xrightarrow{t^0} 3NH_3 + H_3PO_4$$

Piro- va meta- kislotalar hosil bo'lishi bilan parchalanish:

$$2Mg[NH_4]PO_4 \xrightarrow{t^0} Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$
$$NaNH_4HPO_4 \xrightarrow{t^0} NaPO_3 + NH_3 + H_2O$$

3.Disproporsionallanish reaksiyasi:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^0} N_2 + N_2O \quad NH_4NO_3 = N_2O + H_2O$$
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$
$$2(NH_4)_2Cr_2O_4 \rightarrow N_2 + 2NH_3 + 5H_2O + Cr_2O_3$$

NH_4Cl kons. eritmasi galogenlar bilan pH muhitga qarab ammiakning har xil birikmalari hosil bo'ladi.

$$pH > 8.5 \quad NH_4Cl + Cl_2 = NH_2Cl + 2HCl$$

xloramin

$$pH = (4,5\text{-}5,0) \quad NH_4Cl + 2Cl_2 = NHCl_2 + 3HCl$$
$$pH < (4.5\text{-}5.0) \quad NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

xlor nitridi

Hosil bo'lgan moddalarni bir necha marta efirda ekstraksiya qilinsa NH_4J efirda erib, cho'kmada NJ_3 qoladi. NJ_3 mexanik kuch ta'sirida portlaydi:

$$2NJ_3 = N_2 + 3J_2$$

Ammiakatlar $[Ag(NH_3)_4]Cl$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$; $[Co(NH_3)_6]Br_3$; $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$.

Ammoniy ioniga sifat reaksiya: Ammoniy tuzlarining ishqorlar ta'siridan parchalanishi va NH_3 ajralishi ammiak aniqlashdagi sifat reaksiyalardan biri hisoblanadi:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$$

Ammoniy tuzlariga Nesler reaktivi ta'sir ettirish ham ular uchun sifat reaksiyalardan biri hisoblanadi:

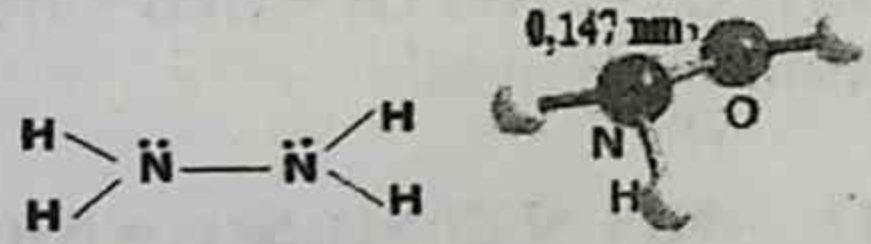
$$NH_4Cl + 4KOH + 2K_2[HgI_4] = [O(Hg)_2NH_2]I + 7KI + KCl + 3H_2O$$

Ammoniy xlorid - NH_4Cl peshob haydovchilar ta'sirini kuchaytirish, balg'am ko'chiruvchi va yurak tomirlaridagi o'zgarishlarda ishlatiladi.

Ammoniy karbonat – $(NH_4)_2CO_3$ oziq-ovqat sanoatida, tort, pishiriqlar tayyorlashda, xamirga kerakli g'ovaklik berish uchun, qo'llaniladi. $(NH_4)_2CO_3$ yoki NH_4HCO_3 ishlatilganda uning parchalanishi ro'y beradi:

$$NH_4HCO_3 = NH_3 + CO_2 + H_2O$$

Gidrazin. $H_2N\text{-}NH_2$– rangsiz, havoda tutaydigan suyuqlik (suyuql. harorati -52°C, qaynash harorati 119°C). Azotning oksidlanish darajasi -2, valentligi 3. Gidrazinning molekulasi tuzilishi va molekulaning fazoviy holati 27.3-rasmda berilgan.



27.3- rasm . Gidrazinning grafik va fazoviy tuzilishi.

Suvda va ishqorda yaxshi eriydi. Gidrazin gidroxloridi ancha barqaror birikma:

$$H_2N\text{-}NH_2 + HCl \rightarrow N_2H_4HCl \rightarrow N_2H_5Cl$$

$[N_2H_4] \cdot 2HCl$ – dixlorgidrazin; $[N_2H_4] \cdot H_2SO_4$– gidrazin sulfati, N_2H_4– kuchli qaytaruvchi, O_2, J_2 va boshqalar bilan oksidlanadi:

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$$

$$N_2H_4 + 2J_2 = N_2 + 4HJ$$

Gidrazin kuchli oksidlovchilar ($AuCl_3$) ishtirokida ham azotgacha oksidlanadi:

$$N_2H_4 + 4AuCl_3 = 3N_2 + 12HCl + 4Au$$

Agar gidrazinga $KMnO_4$ ta'sir ettirilsa, u azotgacha oksidlanadi:

$$4KMnO_4+6H_2SO_4+5N_2H_4= 4MnSO_4+5N_2+2K_2SO_4+16H_2O$$

Gidrazinning nitrat kislotasi bilan ta'siridan triazid $H[N_3]$ hosil bo'ladi:

$$N_2H_4 + HNO_2= HN_3 + 2H_2O$$

azotvodorod kislotasi

$H_2N\text{-}NH_2$ ni olinishi uchun ammiakka natriy gipoxloriti ta'sir ettiriladi:

$$NH_3 + NaClO= NH_2Cl + NaOH$$

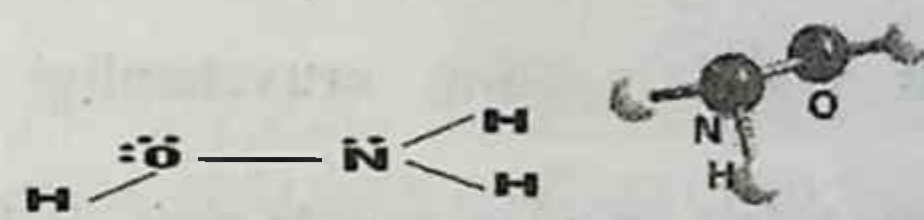
kons. kons.

Hosil bo'lgan xloramidga yana ammiak ta'sir ettirilsa gidrazin hosil bo'ladi:

$$NH_2Cl + NH_3 = H_2N\text{-}NH_2 + HCl$$

$$HCl + NaOH= NaCl + H_2O$$

Gidroksilamin. 33,1 °C da suyuqlanadigan rangsiz kristall. Azotning valentligi 3, oksidlanish darajasi -1:Gidroksilamin molekulasining tuzilishi va fazoviy holati 27.4-rasmda berilgan.



27.4-rasm. Gidroksilaminning grafik va fazoviy tuzilishi.

Nitrat kislotaning elektroliz jarayonida atomar vodorod bilan qaytarilishi tufayli olinishi mumkin:

$$HNO_3+6H= NH_2OH+2H_2O$$

Gidroksilamin kuchsiz asos xossalarini namoyon etadi va u ammiakdan ko'ra kuchsizdir:

$$NH_2OH+HCl = [NH_3OH]Cl$$

Gidroksilamin tuzlari qattiq moddalar, ular suvda yaxshi eriydi.

Gidroksilamin qaytaruvchi va oksidlovchi hisoblanadi. Yod ta'sirida ishqoriy muhitda oksidlanadi:

$$2\ NH_2OH+I_2+2NaOH= N_2+2NaI+4H_2O$$

Agar gidroksilaminga kislotali muhitda qaytaruvchilar ta'sir ettirilsa u oksidlovchi:

$$2NH_2OH+4FeSO_4+3H_2SO_4=2Fe_2(SO_4)_3+(NH_4)_2SO_4+2H_2O$$

NH_2OH – oson parchalanadi va ammiak, suv hamda azot hosil qiladi:

$$3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O$$

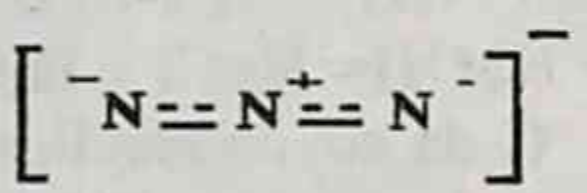
Gidroksilamin organik sintezda ishatiladi va u kompleks birikmalar olish uchun ligand vazifasini bajaradi:

$[Co(NH_2OH)_6]Cl_3$ –geksagidroksilamminkobalt (III) xlorid uning barqaror komplekslaridan biri hisoblanadi.

Triazid yoki azotovodorod kislotasi. Triazid kislota -80°C da qotadigan va 36 °C da qaynaydigan o'tkir hidli suyuqlikdir. Azid kislota kuchli zahar. Triazid kislotasining tuzlari amaliy ahamiyatga ega. Triazid nitrit kislotasining gidrazin bilan ta'siri orqali olinadi:

$$N_2H_4 + HNO_2 = H[N_3] + 2H_2O$$

Triazid kislota bir asosli kislota bo'lib, **$[N_3]^-$** uning kislota qoldig'idir (27.5-rasm). Molekuladagi chetki atomlar sp^2 gibridlangan holatda, markaziy atom esa sp – gibridlangan:



27.5-rasm. Triazid kislotaning tuzilishi.

Triazid kuchsiz kislota, uning eruvchanligi xlorid kislotaga o'xshab ketadi.

Agar triazidga mis ta'sir ettirilsa, bunda azot ajraladi:

$$Cu + 3HN_3 = Cu(N_3)_2 + N_2 + NH_3$$

Azidlar detonatorlarda portlovchi moddalar sifatida ishlatiladi. Bu borada **$Pb(N_3)_2$** ko'p qo'llaniladi. **NaN_3** va **KN_3** suvda eriydigan qattiq moddalar , ular portlamaydi.

Eritmada triazid dissotsilanadi. Uning dissotsialanish konstantasi $K = 3 \cdot 10^{-3}$ ga teng.

$$H[N_3] \leftrightarrow H^+ + N_3^-$$

Triazid kislota yuqori haroratga chidamsiz, u 300°C da portlaydi:

$$2HN_3 = 3N_2 + H_2 + 590\ kj/mol$$

Kaliy yodid azid kislotani azotgacha oksidlaydi:

$$HN_3 + 2KI + 2H_2O = I_2 + 2KOH + N_2 + NH_3$$

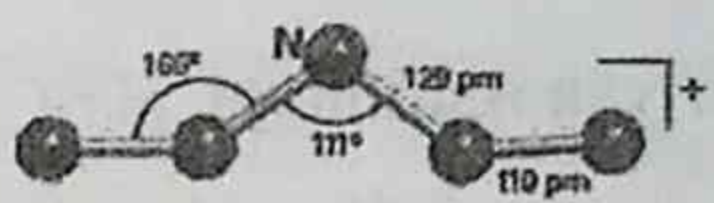
Pentaazid kationi $[N_5]^+$ yoki poliazid birikmalari[71]. Bu birikmalarni olish uchun triazid kislotasi bilan N_2F^+ ionlari ta'sir

[71] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 382

ettiriladi. Misol uchun, $N_5[AsF_6]$ (27.6-rasm) olish uchun $N_2F[AsF_6]$ ga HN_3 ftorid kislota eritmasida ta'sir ettirilgan:

$$N_2F[AsF_6)](sol) + H[N_3](sol) \rightarrow [N_5[AsF_6](sol) + H_2O(s)$$

Bu birikmaga tegishli bo'lgan $(N_5)_2[SnF_6]$, $N_5[SnF_6]$ birikmalari olingan.

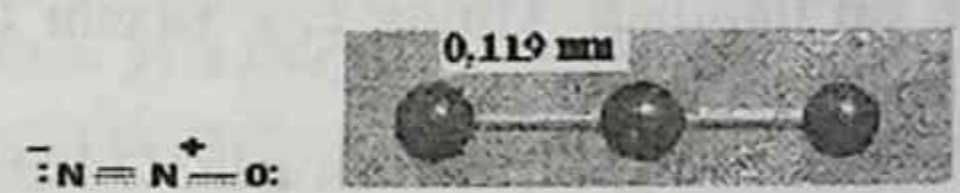


27.6-rasm Pentaazid kationning yoki poliazot kationning fazoviy tuzilishi.

27.3. Azotning kislorodli birikmalari

Azotning kislorodli birikmalari qatoriga **N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4** va **N_2O_5 kiradi.**

Azot (I) oksidi. Rangsiz, kuchsiz hidli, shirin mazali gaz. Suvda kam eriydi, xona haroratida barqaror. Azot(I) oksidi molekulasi (27.7-rasm) chiziqli tuzilishga ega:



27.7-rasm. N_2O ning grafikaviy va fazoviy tuzilishi.

Markaziy azot atomi ikkita sp gibrid orbitallarga ega. **N_2O** molekulasi ozroq bo'lsa ham dipol momentiga ega, shuning uchun suvda kam eriydi.

Azot(I) oksdidi ammoniy nitratini qizdirib olinadi:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Uning aktivligi kam, lekin qizdirilsa metallar bilan ta'sir etadi:

$$Cu + N_2O = CuO + N_2$$

Yuqori haroratda oltingugurt va uglerodni ham oksidlaydi:

$$C + 2N_2O = CO_2 + 2N_2$$

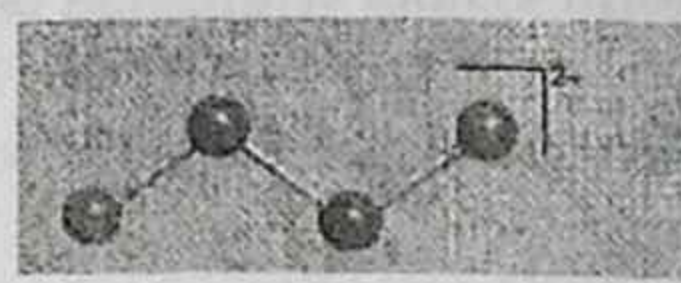
$$S + 2N_2O = SO_2 + 2N_2$$

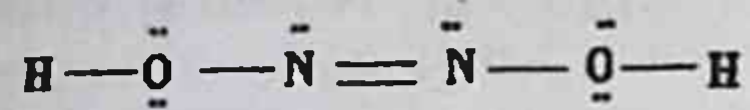
Yuqori haroratda(700°C) **N_2O** parchalanadi:

$$2N_2O = 2N_2 + O_2$$

N_2O ga tegishli giponitrit kislotasi (**$H_2N_2O_2$**) ma'lum (27.8-rasm). Bu oksid betaraf oksid va u suv bilan ta'sirlashmaydi. Shuning uchun

giponitrit kislota bilvosita usullar bilan olinadi. Giponitrit kislota quyidagicha tuzilishga ega:





27.8-rasm. Giponitrit kislotaning grafikaviy va fazoviy tuzilishi.

Giponitrit kislotasi gidroksilaminga nitrit kislotasini ta'sir etib olinadi:

$$NH_2OH+HNO_2= H_2N_2O_2+ H_2O$$

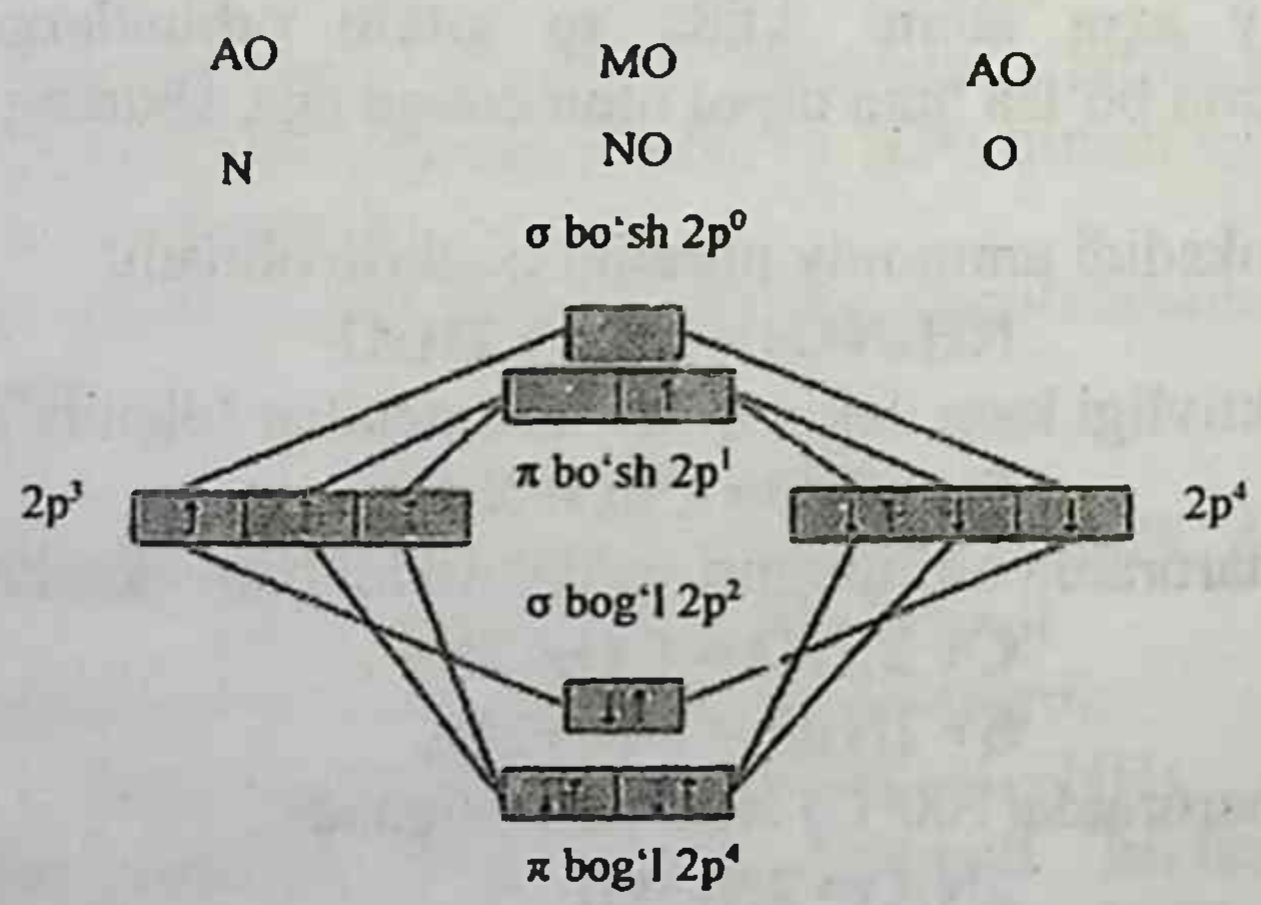
Agar kumush giponitritiga ham kuchli kislotalar ta'sir etganda giponitrit kislota olish mumkin:

$$Ag_2N_2O_2+2HCl= H_2N_2O_2+ 2AgCl\downarrow$$

$H_2N_2O_2$ erkin holda uchramaydi. U ikki asosli kislota: $K_1=10^{-8}$, $K_2=10^{-12}$. Lekin uning tuzlari ma'lum - **$Ag_2N_2O_2$; PbN_2O_2.**

N_2O tibbiyotda narkoz sifatida ishlatiladi. U "kuldiruvchi gaz" ham deyiladi, chunki u bilan nafas olinsa mast qiladi va kishi xursand bo'lib kula boshlaydi. Kattaroq dozada ishlatilsa kishi og'riqni sezmaydi. Ana shu tufayli jarrohlik amaliyotida narkoz sifatida kislorod bilan aralashtirib qo'llaniladi. Uning eng yaxshi tarafi organizm uchun bezararligidir.

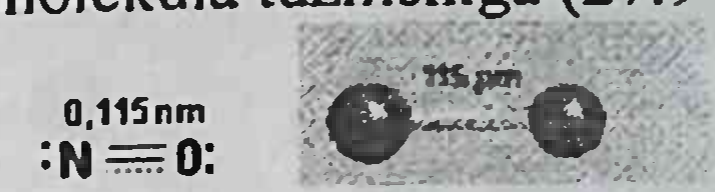
Azot (II) oksid. Rangsiz, zaharli gaz. U befarq oksid hisoblanadi. Bog'lanish tartibi 2,5. Unda uch elektronli bog'lanish mavjud. U indeferent oksid hisoblanadi.



Molekular orbitallar usuliga ko'ra bo'shashtiruvchi orbitallarda bitta elektron bor bog'lanish tartibi bo'lsa:

$$B.\quad T. = \frac{6-1}{2} = 2{,}5$$

NO quyidagicha molekula tuzilishiga (27.9-rasm) ega:



27.9-rasm. NO ning grafik va fazoviy tuzilishi.

Kislorodga nisbatan bo'shashtiruvchi orbitallarda kam elektron bo'lishi **NO** molekulasining turg'un bo'lishiga olib keladi. Bu gaz harorat ta'siriga chidamli. Lekin 100°C da parchalanadi:

$$3NO = N_2O + NO_2$$

NO azot va kislorodning o'zaro ta'siridan hosil bo'ladigan yagona oksididir. Reaksiya elektr yoyi ta'sirida amalga oshib, qaytar tarzda sodir bo'ladi. 3000 °C da darhol muvozanat yuzaga keladi.

$$N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$$

NO ammiakni **Pt** va **Rh** aralashmasi katalizatorligida oksidlash jarayonida ham hosil bo'ladi:

$$4NH_3 + 5O_2 \leftrightarrow 4NO + 6H_2O$$

NO laboratoriyada quyidagi usullarda olinadi:

$$2KJ + 2KNO_2 + 2H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2NO + J_2 + 2H_2O$$

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

NO ham kuchli oksidlovchi va qaytaruvchi. SO_2 ni oksidlab SO_3 ga aylantiradi:

$$SO_2 + 2NO = SO_3 + N_2O$$

NO ga galogenlar ta'sir etib nitrozil galogenidlar hosil bo'ladi:

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

nitrozilxlorid hosil bo'lib (u sariq rangli). Shunga o'xshash **NOF** va **NOBr** birikmalar ham ma'lum.

Juda kuchli oksidlovchilar ($K_2Cr_2O_7$ va $KMnO_4$) ta'sirida **NO** nitrat kislotagacha oksidlanadi:

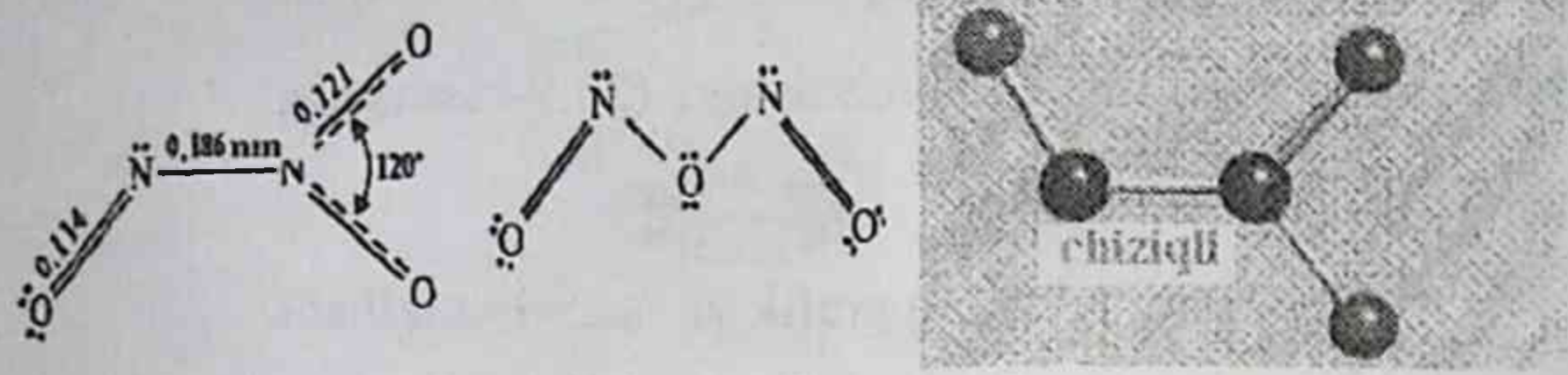
$$10NO + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 = 6MnSO_4 + 10HNO_3 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$

NO havo kislorodi bilan oson oksidlanib qo'ng'ir tusli gaz NO_2 ni hosil qiladi:

$$2NO + O_2 = 2\,NO_2$$

NO turli komplekslarda ligand sifatida qatnashadi. **$[Fe(NO)_4]$**, **$[Fe(NO)_4I_2]$**, **$[Co(NO)_4]$**. Past haroratda NO qattiq holatga o'tib dimer - N_2O_4 hosil qiladi. NO nitrat kislota olishda ishlatiladi.

Azot (III) oksidi. Juda beqaror oksid, u zangori rangli va qattiq holda past haroratda barqaror. 3,5 °C da parchalanadi.



27.10-rasm. Azot (III) oksidi molekulasining tuzilishi.

Azot (III) oksidi molekulasining tuzilishi (27.10-rasm) yuqorida keltirilgan. **O-N-O** bog'lari orasidagi valent burchaklar 120°C. **N=O** bog'ining uzunligi 0,121 nm, N-N bog'ining uzunligi bo'lsa 0,186 nm ni tashkil etsa, **N-O** bog'ining uzunligi esa 0,114 nm ni tashkil etadi.

NO_2 ga **NO** ta'siri etilib qaytar sharoitda olinadi:

$$NO_2+NO= N_2O_3$$

Laboratoriyada kaliy nitritiga sulfat kislota eritmasi ta'sir etib **N_2O_3** olsa bo'ladi: $2KNO_2+H_2SO_4=K_2SO_4+N_2O_3+H_2O$

HNO_2 kislotaning oksidi **N_2O_3** (nitrit angidrid) hisoblanadi. **N_2O_3** ning ishqorlar bilan ta'siridan nitritlar hosil bo'ladi:

$$N_2O_3+2KOH=2KNO_2+H_2O$$

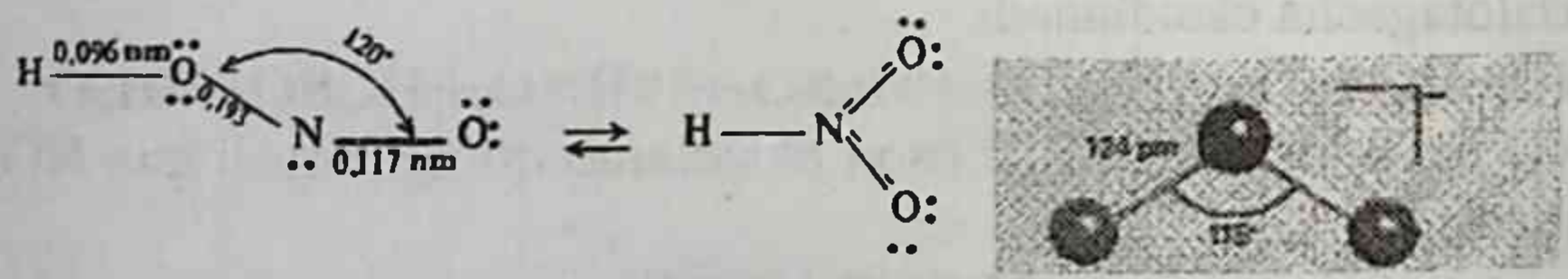
Odatda nitritlar olish uchun nitratlar qizdiriladi. Bu reaksiyada kislorod ham hosil bo'ladi:

$$2NaNO_3=2NaNO_2+O_2$$

Laboratoriyada **N_2O_3** mishak (III) oksidiga nitrat kislota ta'sirida olinadi:

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O= 2H_3AsO_4 + N_2O_3$$

Nitrit kislotada markaziy azot atomi sp^2 gibridlangan (27.11-rasm), **O-N-O** burchagi 115-120 °C. **N-O-** bog'ining uzunligi 0,117 nm bo'lsa, **H-O** bog'ining uzunligi 0,096 nm ga teng:



27.11-rasm. Nitrit kislota molekulasining tuzilishi.

Nitrit kislota tuzlariga sulfat kislota eritmasini ta'sir ettirish orqali nitrit kislotasini olish mumkin:

$$NaNO_2 + H_2SO_4= NaHSO_4 + HNO_2$$

Nitrit kislotasi faqat eritmada mavjud, lekin uning tuzlari ma'lum. Nitrit kislota kuchsiz elektrolit $K=7\cdot10^{-4}$.

U ham oksidlovchi, ham qaytaruvchi. Kislorod ishtirokida oksidlanadi:

$$2HNO_2 + O_2 = 2HNO_3$$

U disproporsialanish reaksiyalariga kirishadi:

$$2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$$

KJ, H_2S ishqoriy metallarning amalgamasi bilan nitrit kislotasi oksidlovchi xossasini namoyon etadi:

$$H_2S + 2HNO_2 = 2H_2O + S + 2NO$$

$$2KJ + 2KNO_2 + 2H_2SO_4 = J_2 + 2NO + 2K_2SO_4 + 2H_2O$$

Kuchli oksidlovchilar ta'sirida nitritlar qaytaruvchilik xossasini namoyon etadi va nitratlargacha oksidlanadi:

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Fe^{2+} ioni qaytaruvchi bo'lgani uchun nitritlar oksidlovchi bo'lib NO gacha qaytariladi:

$$2FeSO_4 + 2KNO_2 + 2H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2NO + H_2O$$

Nitrit kislota tuzlari zaharli moddalardir. $NaNO_2$ stenokardiyada tomirlarni kengaytiruvchi modda sifatida tavsiya etilgan.

Azot (IV) oksidi. **NO_2** qo'ng'ir tusli zaharli gaz modda. **NO_2** - sovutilganda qizil-qo'ng'ir suyuqlikka aylanadi. Suyuqlanish harorati 22,45°C sovutilsa borgan sari sarg'ish oq, keyin rangsiz bo'ladi. -11,2°C rangsiz kristall hosil qiladi. Isitilganda uning rangi o'zgarib to'qlashadi, 140°C da qo'ng'ir rangli bo'ladi.

NO_2 ni aralash angidrid deyish mumkin, chunki u suvda eritilganda **HNO_2** va **HNO_3** hosil bo'ladi:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

NO_2 ishqorlarga ta'sir ettirilganda ham nitritlar va nitratlar hosil bo'ladi:

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

HNO_2 beqaror kislota hisoblanib, uning parchalanishidan nitrat kislota va **NO** hosil bo'ladi:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

NO_2 issiq suv bilan ta'sirlashganda:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

Agar **NO_2** ga kislorod ishtirokida suv ta'sirlashsa u to'la **HNO_3** ga aylanadi:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

NO_2 kuchli oksidlovchi va qaytaruvchi. U uglerod, azot, oltingugurt, vodorod va metallarni oksidlaydi:

$$7H_2 + 2NO_2 = 4H_2O + 2NH_3$$

Kuchli oksidlovchilar Br_2, F_2 bilan u qaytaruvchi:

$$2NO_2 + F_2 + 2H_2O = 2HNO_3 + 2HF$$

NO ning olinish usullari: NO ning kislorod ishtirokida oksidlanishi:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

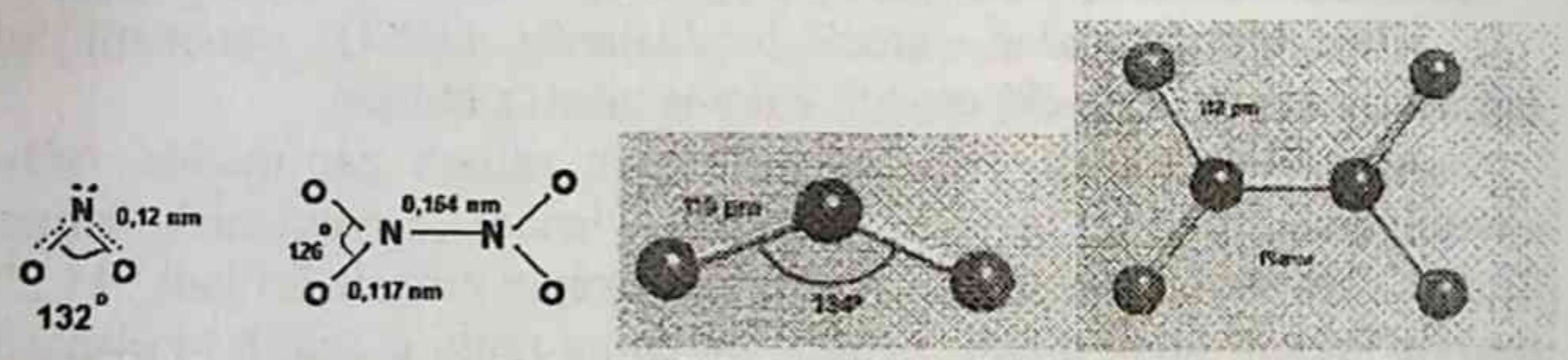
Nitratlarning parchalanishi ($Pb(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$):

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

Mis metalliga suyultirilgan sulfat kislota ta'sir etib:

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

NO_2 -11,2°C dan, to 140°C gacha NO_2 va uning dimeri (N_2O_4) aralashgan holda bo'ladi. NO_2 paramagnit xossaga ega va uning molekulasi burchakli tuzilgan. Uning dimerini tuzilishi quyida ko'rsatilgan (27.12-rasm). Molekula yassi tuzilishga ega suyuq va qattiq holatda rangsiz:



27.12-rasm. Azot (IV) oksidi va uning dimerini grafik tuzilishi.

Suyuq N_2O_4 ga 5 mPa bosimda 75°C da suv kislorod ta'sir ettirilsa kons. nitrat kislota hosil bo'ladi:

$$2N_2O_4 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$$

Agar reaksiya ishqoriy muhitda o'tkazilsa nitratlar hosil bo'ladi:

$$2N_2O_4 + 4NaOH + O_2 = 4NaNO_3 + 2H_2O$$

Azot (V) oksidi – nitrat angidrid, rangsiz kristall modda, gigroskopik. N_2O_5 olish uchun nitrat kislotaga P_2O_5 ta'sir ettiriladi:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$$

N_2O_5 nitrat kislotaning angidridi hisoblanadi. Uning suvda erishidan nitrat kislota hosil bo'ladi:

$$H_2O + N_2O_5 = 2HNO_3$$

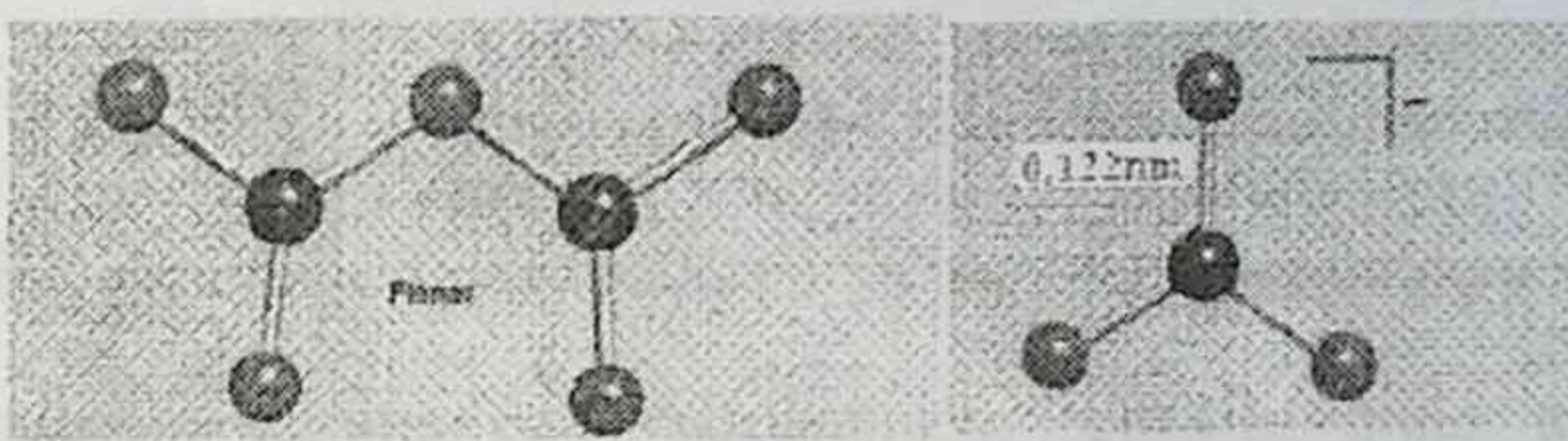
N_2O_5 beqaror modda u xona haroratida parchalanadi NO_2 va O_2 hosil qiladi:

$$2N_2O_5 = 4\,NO_2 + O_2$$

Natriy nitrat holatida oz miqdorda atmosferadagi elektr razryadi paytida ham hosil bo'ladi.

27.4. Nitrat kislota va uning tuzlari

Nitrat kislota. HNO_3– kuchli kislota bo'lib, och sariq tusli, bug'lanadigan suyuqlik. U 84 °C da qaynab, -42°C da qattiq holatga o'tadi. Konsentrlangan nitrat kislota 63 % li bo'lib, sanoat miqyosida 96%li (δ=1,45 g/sm^3) nitrat kislota eritmasi ham uchraydi (27.13-rasm).



27.13-rasm. Azot (V) oksidi va nitrat kislotaning fazoviy tuzilishi.

Laboratoriyada olinishi. Nitrat kislotaning tuzlariga yuqori konsentratsiyali kislota ta'sir ettirib olinadi:

$$2NaNO_3+H_2SO_4=Na_2SO_4+2HNO_3$$

Sanoatda olinishi. Sanoat miqyosida, nitrat kislota olish uchun asosiy xomashyo ammiak va havo hisoblanadi:

$$4NH_3+5O_2=4NO+6H_2O \qquad 2NO+O_2=2NO_2$$

Oksidlanish jarayoni 900°C da Pt-Rh katalizatori ishtirokida olib boriladi.

Boshqacha usulda azot va kisloroddan azot (II) oksidi, so'ngra uni NO_2 gacha oksidlanishi ham mumkin. Hosil bo'lgan azot (IV) oksidi kislorod ishtirokida suvda eritiladi:

$$4NO_2+O_2+2H_2O = 4HNO_3$$

Agar azot (IV) oksidi suvda eritilsa, nitrit va nitrat kislota aralashmasi hosil bo'ladi:

$$2NO_2+H_2O=HNO_2+HNO_3$$

Nitrit kislotasi ajratilib undan azotning oksidlari va boshqa mahsulotlar olinishi mumkin.

Nitrat kislota yorug'lik va harorat ta'sirida parchalanadi:

$$4HNO_3=2H_2O + 4NO_2 + O_2$$

Bu kislota suv bilan har qanday nisbatda aralashadi.

Konsentrlangan nitrat kislota qaytarilish mahsuloti har xil bo'lishi mumkin. Unga **Fe, Al, Cr, Au** va **Pt** ta'sir etmaydi. **Cu, Ag,** va **Ag** ni eritib, o'zi NO_2 ga qadar qaytariladi. **Sn,As, P, B** kislotalarigacha oksidlanadi:

$$Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3 + 4NO_2 + H_2O$$

Suyultirilgan nitrat kislotaning oksidlovchilik xossasi juda kuchli , o'zi esa **NO,** NH_4NO_3 va boshqa mahsulotlargacha qaytariladi:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$4Mg + 10HNO_3 = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$3\ PbS + 8HNO_3 = 3PbSO_4 + 4H_2O + 8NO$$

$$3HCl + HNO_3 = 2H_2O + Cl_2 + NOCl$$

Platina ham zar suvida ($3HCl{\cdot}HNO_3$) eriydi.

$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl = 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

Eng muhimi nitrat kislotaning metallar bilan reaksiyasida vodorod ajralmaydi.

Agar nitrat kislotaga metallmaslar ta'sir ettirilsa metallmaslar kislotalargacha oksidlanadi:

$$S+6HNO_3(kons)=H_2SO_4+6NO_2+2H_2O$$

Suyultirilgan nitrat kislota fosforni ortofosfat kislotagacha oksidlaydi:

$$3P+5HNO_3+2H_2O=3H_3PO_4+5NO$$

Uglerod nitrat kislota ta'sirida CO_2 gacha oksidlanadi:

$$3C+4HNO_3=3CO_2+2H_2O+4NO$$

Nitrat kislota tuzlari suvda yaxshi eriydigan oq qattiq moddalar. Ular selitralar deyiladi. $NaNO_3$ natriyli selitra, KNO_3 kaliyli, $Ca(NO_3)_2$ kalsiyli, NH_4NO_3 ammoniyli selitradir.

Kaliy nitratga olitingugurt va uglerod qo'shilsa, qora porox hosil bo'ladi. Qora poroxning portlash reaksiyasi:

$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + N_2 + 3CO_2 + 707\ kJ$$

Bu reaksiyada ko'p miqdorda issiqlik chiqadi, shuning uchun portlash sodir bo'ladi.

Eng aktiv metallarning (magniydan chapda turgan) nitratlari parchalansa, nitritlar va kislorod hosil bo'ladi: $2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$

Agar metallning aktivligi kamroq va metall **Mg** va **Cu** orasida joylashgan bo'lsa bu metallarning nitratlari parchalanishida metall oksidi, NO_2 va kislorod hosil bo'ladi.

$$2Zn(NO_3)_2= 2ZnO + 4NO_2 + O_2$$

Agar metallar aktivligi kam bo'lsa, nitratlarning parchalanishida metallning o'zi, NO_2 va kislorod hosil qiladi:

$$2AgNO_3 = Ag + 2NO_2 + O_2$$
$$Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2 + O_2$$

Ishlatilishi. Nitrat kislota nitratlar, mineral og'itlar, selitralar olish uchun xomashyo sifatida ishlatiladi.

Anorganik va organik nitritlar qon tomirini kengaytirish uchun ishlatiladi. Ularga natriy nitrit, erinit, nitriglitserin kiradi. Natriy nitrit boshqa birikmalar bilan aralashma holatida nafas olish yo'llarining mushaklarini kengaytirishda qo'llaniladi.

Ammoniy xlorid tuzi eritmasidan peshob haydovchi va balg'am ko'chiruvchi omil sifatida foydalaniladi. Ba'zan nitrat kislotadan so'gallarni kuydiruvchi vosita sifatida ham foydalaniladi.

Azotli o'g'itlar. O'g'itlar sifatida kalsiy nitrat – $Ca(NO_3)_2$ ishlatiladi. Ohakni nitrat kislota bilan neytrallash natijasida olinadi.

Natriy nitrat – $NaNO_3$ chili selitrasi deyiladi. Tabiiy holda faqat Chilida juda katta zaxira holda uchraydi.

Kaliyli selitra –KNO_3 hind selitrasi deyiladi. Suniy ravishda kaliy xlorid va natriy nitrat ta'siridan olinadi.

27.5. Fosfor

Fosfor (Phosphorus). Fosfor keng tarqalgan element, yer sharini 0,04 % ni tashkil qiladi. Oson oksidlangani uchun tabiatda erkin holda uchramaydi.

Tabiatda apatit minerali $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ yoki $CaCl_2$ va fosforitlar $Ca_3(PO_4)_2$ hamda har xil qo'shimchalar bo'ladi. $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$- xlorli apatit.

Fosforitlar va apatitlar fosforli mineral o'g'itlar olishda o'g'it sifatida ishlatiladi. Apatitlarning katta miqdorda Kola yarim orolida, Ural, Markaziy Osiyoda Qora tog'da bor.

Fosfor tirik organizm uchun kerakli element: qon, miya, nerv sistemasi to'qimalarida bo'ladi. Ko'p miqdorda fosfor $Ca_3(PO_4)_2$ holida hayvonlar suyagida bo'ladi. Suyak yoqilsa uning tarkibidagi hamma organik moddalar yonadi, qolgan modda $Ca_3(PO_4)_2$ bo'ladi. Odam organizmida fosforning umumiy miqdori 4,0 % ga boradi.

Birinchi marta erkin fosfor 1669- yilda gamburglik alkimyogar Brand tomonidan olingan.

Fosfor faqat bitta izotopga ega bo'lgan element; $_{15}^{31}P$. Uning sun'iy izotoplari ham olingan.

Olinishi. Hozirgi paytda kalsiy fosfatdan olinadi. Buning uchun kalsiy fosfat qum, ko'mir bilan havo kirmaydigan joyda-elektr pechlarida qizdiriladi.

Ketayotgan jarayonni tasavvur qilish uchun kalsiy fosfatdan fosforga o'tiladi:

$$3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$$

$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 5CO + 2P\uparrow$$

$$P^{+5} + 5e \rightarrow P^0 \mid 2$$

$$C^0 - 2e \rightarrow C^{+2} \mid 5$$

Ajralib chiqayotgan fosfor bug'lari suv bilan ushlanadi.

Fizik xossalari: Fosfor elektronlar soniga ko'ra azotning analogi hisoblaniladi.

$P\ 3s^2 3p^3 3d^0\ N\ 2s^2 2p^3$

Lekin fosfor 3-davr elementi, 3d orbitallardagi elektronlar valent elektronlar rolini o'ynaydi.

Fosfor uchun sp^3d^2, sp^3d^1, sp^3 gibridlanish mavjud.

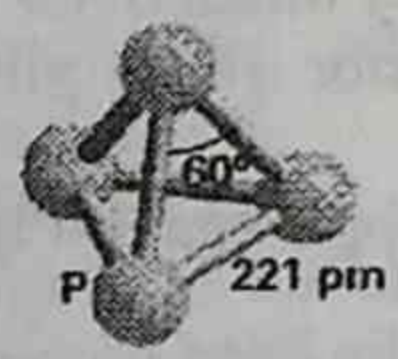
Fosforni maksimal koordinatsion soni 6 ga teng. O'n bitta allotropik shakl o'zgarishi borligi aniqlangan.

Fosfor atomlari ikki atomli P_2, to'rt atomli P_4 yoki polimer P_n bo'lishi mumkin.

P_2 molekulasi 1000°C dan yuqorida mavjud. Molekuladagi P_2 bog'lanish energiyasi juda katta (450 kJ/mol), uning atomlarining parchalanishi 2000°C sodir bo'ladi.

Oq fosfor. Suyuq erigan holda hamda 1000°C dan pastda P_4 molekulalari barqaror, u tetraedr konfiguratsiyasiga ega. Fosfor bug'larini kondensatsiyasida oq fosfor hosil bo'ladi (δ=1,8 g/sm^3). U molekular kristall panjaraga ega, kristall panjara uchlarida P_4 turadi.

Oq fosfor – oq amorf modda. (27.14-rasm). U oson suyuqlanadi. Suyuq holda ham qattiq holda ham P_4 bo'ladi. Suyuqlanish harorati 44°C, qaynash harorati 275°C, uchuvchan, CS_2 va boshqa organik erituvchilarda eriydi. Oq fosfor juda zaharli (odam uchun o'ldirish dozasi 0,1g).



27.14-rasm. P_4 molekulasining tuzilishi.

Suv ostida saqlansa sarg'ayib qoladi. Fosforning hidi sarimsoq piyoz hidiga o'xshaydi. P_4 molekulasida bog'lar oson uziladi (200 kJ/mol). Shuning uchun oq fosfor kimyoviy aktiv, u turaverib polimer shakl o'zgarishga o'tadi.

Polimer shakl o'zgarishlar ichida eng barqarori qizil va qora fosfor. Tashqi ko'rinishi jihatidan qora fosfor ($d=2,7 g/sm^3$) grafitga o'xshaydi, uni oq fosfordan 200°C va 1200 atm. bosimda olish mumkin.

$$P_{oq} \rightarrow P_{qora} + 16,7 \text{ kJ/mol}$$

Qizil fosfor. Oq fosforni 400°C da qizdirishdan olinadi. Qizil fosfor sovitilsa, oq fosforga aylanib qoladi. Qizil fosforni bir qancha shakl o'zgarishlari bor. Ularning tuzilishi hali to'la aniqlanmagan. Ular polimer moddalar, o'zaro piramidal bog'langan. Olinish usuliga qarab qizil fosfor har xil xossaga ega. Masalan, uning zichligi 2,0-2,4 g/sm^3, suyuql. harorati 585-600°C orasida rangi to'q jigardan qizil, binafshaga o'zgaradi.

Qizil fosfor eritmaga o'tkazilishi uchun polimer shakl o'zgarishdagi bog'larni uzish kerak. Shuning uchun polimer shakl o'zgarishlar hech qanaqa erituvchilarda erimaydi va yuqori suyuqlanish haroratiga ega. Shuning uchun fosfor bug'larini kondensatsiya qilganda qizil emas, oq fosfor hosil bo'ladi.

Qora fosfor. Oq fosforni yuqori haroratda bosim ostida uzoq qizdirishdan hosil bo'ladi. Qora fosfor CS_2 da erimaydi. Lekin elektr tokini o'tkazadi.

Qizil va qora fosfor kimyoviy jihatdan ancha barqaror.

Agar oq fosfor havoda o'z-o'zidan 50°C alangalansa, qizil fosfor 250°C, qora fosfor 400°C alangalanadi.

Oq fosfordan farqli polimer shakl o'zgarishlar zaharli emas.

Kimyoviy xossalari. Kukun holatdagi oq fosfor odatdagi haroratda yonib ketadi:

$$4P+5O_2=2P_2O_5+ 2985 \text{ kJ}$$

Qora va qizil fosforlarning aktivligi kam. Posfor 600°C da suv bog'i bilan ta'sirlashib:

$$2P+8H_2O=2H_3PO_4+5H_2$$

Fosfor xlor bilan odatdagi sharoitdayoq ta'sirlashadi:

$$2P+3Cl_2=2PCl_3$$

$$2P+5Cl_2=2PCl_5$$

Fosforning vodorod bilan to'g'ridan-to'g'ri ta'sir etmaydi. Fosfin (PH_3) fosfidlarning gidrolizi yoki ularga HCl ta'sir ettirib olinadi:

$$Ca_3P_2+6HCl=3CaCl_2+2PH_3$$

Suyultirilgan HNO_3 ta'sirida fosfor H_3PO_4 gacha oksidlanadi:

$$3P+5HNO_3+2H_2O=3H_3PO_4+5NO$$

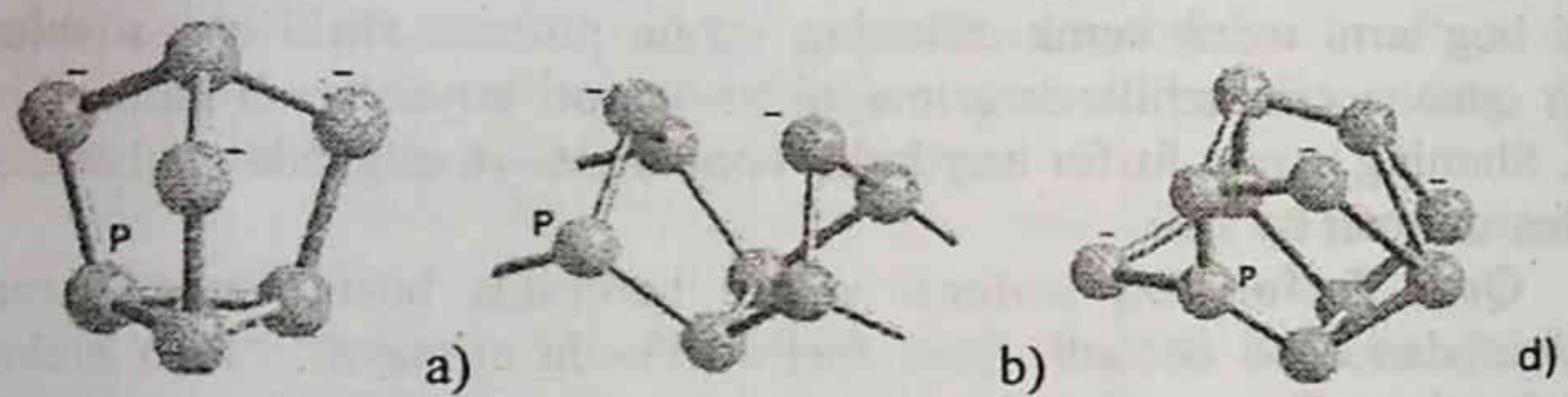
Fosforning ishqorlar bilan ta'siridan fosfin va fosfit kislotaning tuzlari hosil bo'ladi:

$$P+2KOH+H_2O= PH_3+K_2HPO_3$$

Fosfidlar: yuqori haroratda fosfor hamma metallarni oksidlab, o'zi fosfidlargacha qaytariladi. Magniyning fosfor bilan ta'siridan:

$$3Mg+2P=Mg_3P_2$$

Magniy fosfidi hosil bo'ladi. Ular tuzsimon birikmalar, ion-kovalent tuzilishga ega. Na_3P, K_3P va Na_3P suv va kislotalar ta'siridan oson parchalanadi. d-elementlar fosfidlari o'zgaruvchan tarkibli MeP, Me_2P, Me_3P, Me_4P dan MP_{15} gacha tarkibga ega fosfidlar hosil qiladi. Ularda bog'lanish metallsimon tabiatga ega. Bu moddalar kimyoviy jihatdan inert, elektr tokini o'tkazadi yoki yarim o'tkazgichlardir. Masalan, Na_3P_7, K_2P_8 va K_3P_{11} birikmalar to'g'risida ma'lumotlar[72] bor (27.15-rasm).



27.15-rasm. P_7^{3-} anioni (a), $(P_8^{2-})_n$ polimer anioni (b) va P_{11}^{3-} anionining tuzilishi(d).

Fosforning vodorodli birikmalari. PH_3 –fosfin gaz modda. Uning qaynash harorati -85°C,-133°C da suyuqlanadigan, sarimsoq piyoz hidi keladigan gaz. Molekula tuzilishi piramidal, ammiakka o'xshash. Beqaror birikma bo'lib, qizdirilganda parchalanadi:

$$2PH_3=2P+3H_2$$

Yuqori haroratda PH_3 yoni P_2O_5 hosil qiladi:

$$2PH_3+4O_2=P_2O_5+3H_2O$$

Kuchli oksidlovchilar ham PH_3 ni ortofosfat kislotasigacha oksidlaydi:

$$5\ PH_3+8KMnO_4+12H_2SO_4=5H_3PO_4+8MnSO_4+4K_2SO_4+12H_2O$$

Fosfinda asos xossalari ammiakdan zaifroq. Lekin kuchli kislotalar bilan fosfoniy ioni hosil qiladi:

---

[72] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 377

$$PH_3+HI=PH_4J$$

Shunga o'xshash PH_4ClO_4, PH_4Cl birikmalari ham ma'lum.

Bundan tashqari, difosfin ham olingan. Bu modda rangsiz suyuqlik. 65°C da qaynaydi, -99°C da kristallanadi. Uzoq vaqt saqlanganda sariq rangli P_2H_6(qattiq modda) ga aylanib, PH_3 ajratadi.

Sulfidlari. Tarkibi P_xS_y tarkibli (x=3,4 va y=3,5,7,10) bo'lgan qator sulfidlar ma'lum. Masalan P_4S_3 (qaynash harorati 408 °C, qotish harorati 174 °C) sariq tusli birikma. Bundan tashqari P_4S_5, P_4S_7, P_4S_{10} birikmalar ham olingan. Bu sulfidlar gugurt cho'pi tayyorlashda ishlatiladi.

Fosforning galogenli birikmalari. PCl_3 – o'tkir hidli rangsiz suyuqlik, 74,1 °C da qaynaydi, -111,8 °C da qotadi. Suvda to'liq gidrolizlanib fosfit kislotasi hamda HCl hosil qiladi:

$$PCl_3+3H_2O=H_3PO_3+3HCl$$

PCl_5 –qattiq modda, trigonal bipiramida tuzilishga ega. Bu birikma ham suv bilan ta'sirlashadi:

$$PCl_5+H_2O=POCl_3+3HCl$$

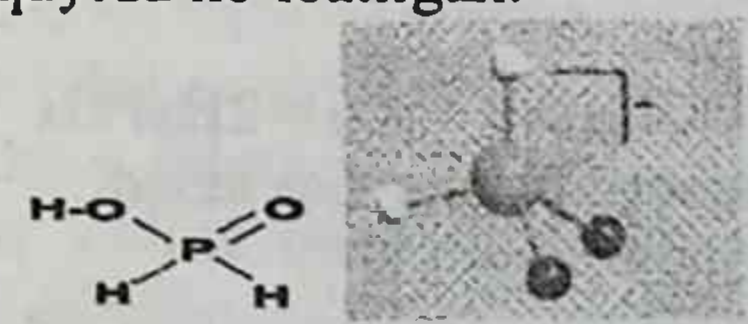
Agar reaksiyada mo'l miqdorda suv ishtirok etganida ortofosfat kislota va HCl hosil bo'ladi:

$$PCl_5+4H_2O=H_3PO_4+5HCl$$

PF_5 va PF_3 gaz moddalar. PBr_3 suyuq modda, lekin PBr_5 sariq rangli qattiq birikmalar. PCl_3 va PCl_5 organik sintezda keng ko'lamda ishlatiladi.

27.6. Fosforning oksidlari va kislotalari

Fosforning (I) birikmalari. Fosforning (I) birikmalari qatoriga H_3PO_2 ni olish mumkin (27.16-rasm. Bu birikma gipofosfit kislota- H_3PO_2 yoki $[PO_2H_2]^-$ deb qarash kerak. H_3PO_2 rangsiz kristall (suyql. harorati 26,5 °C), ρ=1,49 g/sm^3, suvda yaxshi eriydi. Uning molekulasini tuzilishi quyida ko'rsatilgan:



27.16-rasm. Gipofosfit kislotasining grafik va fazoviy tuzilishi.

Ancha kuchli elektrolit va u bir asosli kislota ($K=7,9\cdot10^{-2}$). Gipofosfit kislota tuzlari(KH_2PO_3) kuchli qaytaruvchidir.

Agar fosfor ishqorlar ishtirokida qizdirilganda gipofosfit kislotaning tuzlari hosil bo'ladi:

$$4P+3KOH+3H_2O= 3KH_2PO_2+PH_3$$

Gipofosfit kislota qizdirilganda disproporsialanish reaksiyasiga uchraydi:

$$2H_3PO_2= PH_3+H_3PO_4$$

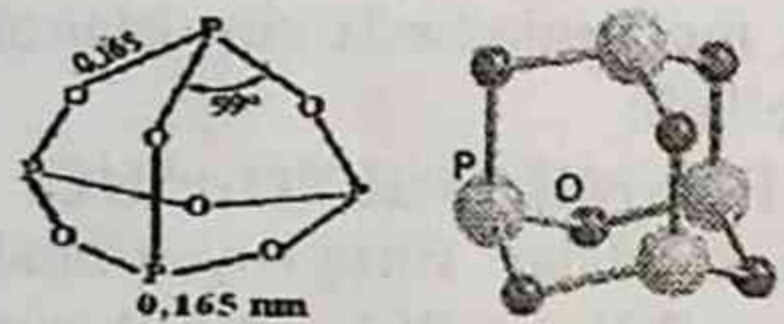
Gipofosfit kislotaga kuchli oksidlovchilar ta'sir ettirilganda u qaytaruvchi bo'lib oksidlanadi:

$$H_2HPO_2 +4AgNO_3+2H_2O=H_3PO_4+4Ag+4HNO_3$$

Qaytaruvchilar ishtirokida gipofosfit kislota oksidlovchi vazifasini bajaradi:

$$2\ Zn +H_2HPO_2 +2H_2SO_4 = 2ZnSO_4+PH_3+2H_2O$$

Fosfor (III) birikmalari. Fosfit angidrid: P_2O_3 – oq kristall modda d=2,13; suyuql. harorati 23,8°C; qaynash harorati 173°C . P_2O_3-zaharli modda hisoblanadi. P_2O_3 uchuvchan modda. Uning molyar massasi P_4O_6 to'g'ri keladigan molekular kristall panjara (27.17-rasm) hosil qiladi. O-P-O burchaklari 99 °C, har bir fosfor kislorod atomlari orqali bog'langan:



27.17-rasm. Fosfor (III) oksid molekulasining tuzilishi.

200°C yuqorida termik parchalanadi:

$$4P_4O_6 = P_4 + 6P_2O_4$$

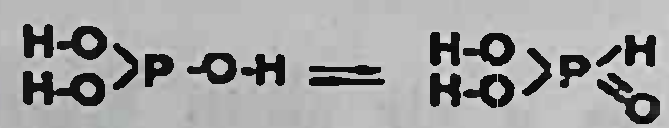
P_2O_3 qaytaruvchi modda. U O_2, S, Cl_2, MnO_2, PbO_2, Na_2O_2 va boshqa oksidlovchilar bilan oson oksidlanadi:

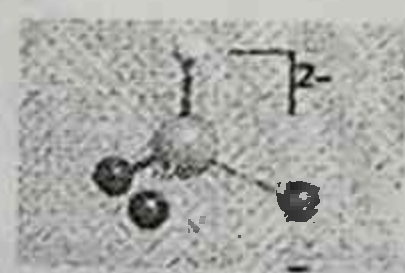
$$P_4O_6 + 2O_2 = 2P_2O_5$$

Suvda eriganida fosfit kislotasini hosil qiladi. Fosfit kislota H_3PO_3 suvda yaxshi eriydigan kristall modda(ρ=1,65; suyuqlanish harorati 73,6°C):

$$3H_2O + P_2O_3 = 2H_3PO_3$$

Unga ikkita tautomer formula mos keladi:



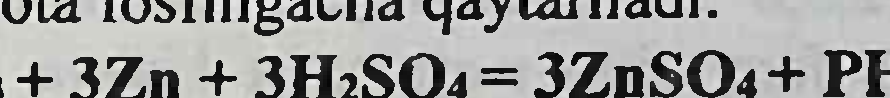


27.18-rasm Fosfit molekulasining tuzilishi.

O'rtacha kuchli elektrolit hisoblanadi: $H_2HPO_3 \leftrightarrow 2H^+ + HPO_3^{2-}$

Fosfit kislotaning ($K_1=1,6\cdot10^{-3}$; $K_2=6,3\cdot10^{-7}$) ikki xil tuzlari bor: bitta vodorod metallga almashgan – **$NaHHPO_3$**. Ikkala vodorod metallga almashgan –**Na_2HPO_3**. Fosfit kislotaning uchala vodorod metallga almashgan tuzi ma'lum emas.

Fosfit kislota ham qaytaruvchi, ham oksidlovchi. Kuchli oksidlovchilar kislorod, galogenlar, metallning ionlari, nodir metall ionlari fosfit kislotani ortofosfat kislotasigacha oksidlaydi:

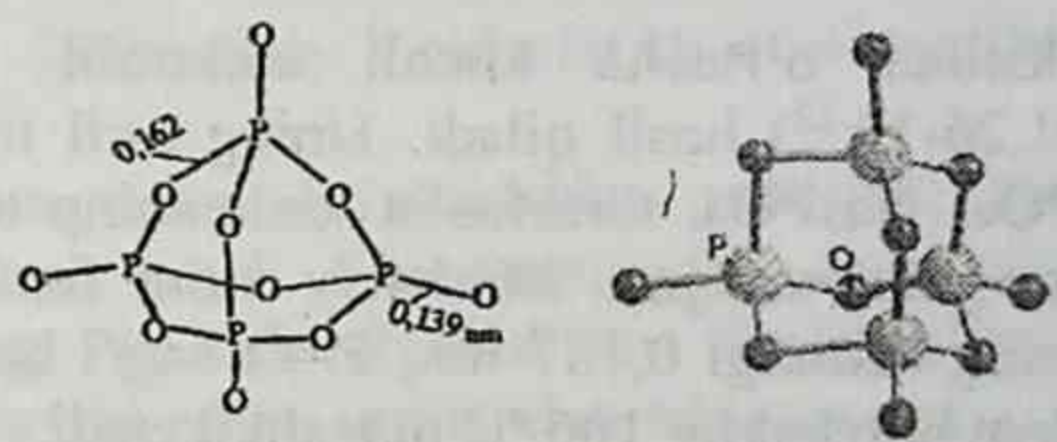


$$H_2HPO_3 + 2AgNO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2Ag + 2HNO_3$$

Kuchli qaytaruvchilar ishqoriy-yer metallari, rux va magniy ta'sirida, fosfit kislota fosfingacha qaytariladi:

$$H_2HPO_3 + 3Zn + 3H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + PH_3 + 3H_2O$$

Fosforning (V) birikmalari. P_2O_5 – oq kristall modda. U oson bug'lanadi (bug'lanish harorati 359 °C), va P_4O_{10} tarkibli molekular kristall panjara hosil qiladi.

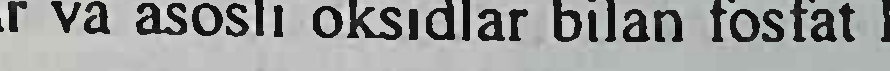


27.19-rasm. Fosfor (V) oksid molekulasining tuzilishi.

P-O- bog'larining uzunligi 0,162 nm bo'lsa, **P=O** bog'lari qisqaroq va 0,139 nm ga teng (27.19-rasm). Bundan tashqari polimer shakl o'zgarishi P_2O_5 ham ma'lum. U ancha yuqori suyuqlanish haroratiga ega (suyuql. harorati taxminan 580°C) va kimyoviy faolligi kamroq. P_2O_5 suv bilan shiddatli ta'sir etib fosfat kislota hosil qiladi. Shuning uchun undan gazlarni quritishda foydalaniladi. Agar fosfor(V) oksid sovuq suv bilan ta'sir etsa metafosfat kislota hosil qiladi:

$$P_4O_{10} + 2H_2O = (HPO_3)_4$$

P_2O_5 ning issiq suv bilan ta'sirida pirofosfat kislota hosil bo'ladi:



$$P_4O_{10} + 4H_2O = 2H_4P_2O_7$$

Agar P_2O_5 qaynoq kislota bilan ta'sirlashsa ortofosfat kislotaga aylanadi:

$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$$

P_2O_5 – asoslar va asosli oksidlar bilan fosfat kislota tuzlarini hosil qiladi.

$$6\,NaOH + P_2O_5 = 2Na_3PO_4 + 3H_2O$$

$$3BaO + P_2O_5 = Ba_3(PO_4)_2$$

P_2O_5 - fosforni havoda to'la yonishi natijasida hosil bo'ladi.

$$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5$$

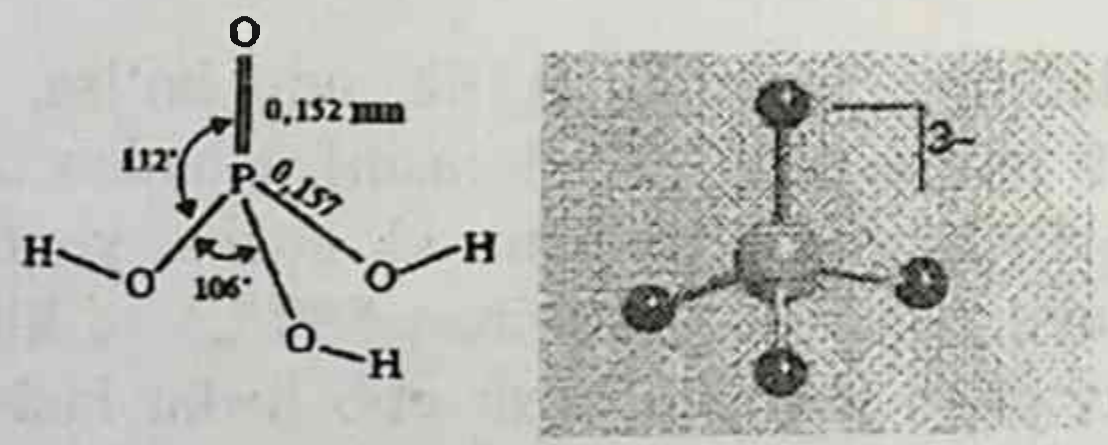
Orto-, meta-, pirofosfat kislotalarning bir-biriga o'tish sxemasi:

$$2\,H_3PO_4 \xRightarrow{-H_2O} H_4P_2O_7 \xRightarrow{-H_2O} 2\,HPO_3$$

H_3PO_4 – kam miqdorda suv bilan aralashtirilganda siropsimon suyuqlik hosil bo'ladi. Meta-, piro-, ortofosfat kislotalarning anionlarini farqlash uchun **$AgNO_3$** bilan reaksiyasidan foydalaniladi.

Metafosfat kislotasi Ag^+ bilan oq cho'kma hosil qiladi. Metafosfat kislotasi **$(HPO_3)_x$** x=2,3,6 .... turdagi polimer moddalardir. Orto- va pirofosfat kislotasidan farq qilib metafosfat kislota oqsil moddalarini cho'ktiradi, bu uning polimer xarakterini ko'rsatadi. Pirofosfat kislotasi anioni oq cho'kma **$Ag_4P_2O_7$** ni hosil qiladi. Lekin u tuxum oqsilini cho'ktira olmaydi. Ortofosfat kislota **H_3PO_4 $AgNO_3$** bilan sariq cho'kma hosil qiladi.

Ortofosfat kislota o'rtacha kuchli elektrolit ($K_1=7,52\cdot10^{-3}$, $K_2=6,31\cdot10^{-8}$, $K_3=1,26\cdot10^{-12}$) hosil qiladi. Uning turli tuzlari ma'lum: **NaH_2PO_4; Na_2HPO_4; Na_3PO_4.** Ortofosfat kislotaning molekulasining tuzilishi (27.20-rasm) ko'rsatilgan. Markaziy atom fosfor sp^3 gibridlangan. **P-O** bog'ining uzunligi 0,157 nm, **P=O** bog'i bo'lsa 0,152 nm ga teng, **O-P-O** valent burchaklar 106 °C ni tashkil etadi.



27.20-rasm. Ortofosfat kislota molekulasining tuzilishi.

Texnikada ortofosfat kislota kalsiy fosfatni sulfat kislota bilan parchalash orqali olinadi. Bunda 85% li siropsimon fosfat kislota hosil bo'lib:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

Bu usul ekstraksion usul deyiladi. Hosil bo'lgan kislota $CaSO_4$ dan suvda eritib ajratiladi. Filtrlash orqali erimaydigan tuz ushlab qolinadi.

Termik fosfat kislota olish uchun kalsiy fosfatdan avval fosfor, so'ngra fosfor (V) oksid undan esa **H_3PO_4** olinadi.

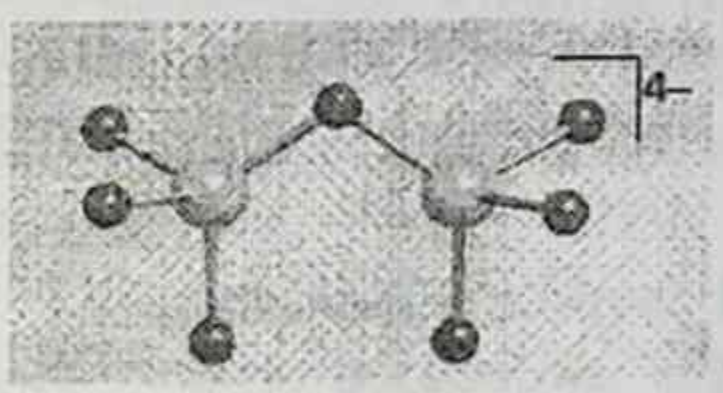
Laboratoriyada H_3PO_4 fosforni 30% li nitrat kislota bilan oksidlaganda hosil bo'ladi:

$$3P+5HNO_3+2H_2O=3H_3PO_4+5NO$$

Metafosfat kislota $(HPO_3)_n$ polimer tuzilishga ega. Bu kislota shishasimon moddadir. Eritmada polimerlar holatida mavjud. Ular zaharli birikmalarga kiradi. Uning tuzlari $Na_3P_3O_9$, $Na_4P_4O_{12}$,$Ca_3(P_3O_9)_2$ ma'lum.

Pirofosfat kislota (yoki difosfat kislota) ortofosfat kislotani 260°C gacha qizdirishda hosil bo'ladi (27.21-rasm):

$$2H_3PO_4=H_4P_2O_7+H_2O$$



27.21-rasm. Pirofosfat kislotani tuzilishi.

Bu kislota tashqi ko'rinishidan yumshoq shishasimon modda bo'lib suvda oson eriydi. Kislotaning o'rta va nordon tuzlari ma'lum. Bunday tuzlarga $Na_4P_2O_7$, $NaH_3P_2O_7$, $Na_2H_2P_2O_7$, $Na_3HP_2O_7$ kiradi. Tuzlar suvda yaxshi eriydi va kislotali tabiatga ega.

Barcha ortofosfat kislotasining tuzlari tarkibida natriy, kaliy va ishqoriy metallar hamda ammoniy ionlari bo'lsa, ular suvda eriydi. Bu tuzlarning tarkibida boshqa metallar (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} va boshqalar) bo'lsa , ular suvda yomon eriydi. Ortofosfatlarning o'ziga xos tarafi tuzlarining qizdirishga munosabatidir. Bunda digidroortofosfatlar qizdirilganda metafosfatlarga o'tadi:

$$NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O$$

Gidrofosfatlar qizdirilganda esa difosfatlarga yoki pirofosfatlarga aylanadi:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

$$2MgHPO_4 = Mg_2P_2O_7 + H_2O$$

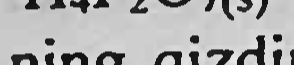
O'rta tuzlar yoki ortofosfatlar qizdirilganda ammiak va kislotaga parchalanadi:

$$(NH_4)_3PO_4 = 3NH_3 + H_3PO_4$$

Kimyoviy toza ortofosfat kislota tibbiyotda, oziq-ovqat sanoatida, sun'iy achitqilar (xamirturush) va salqin ichimliklar tayyorlashda ishla-

tiladi. Ortofosfat kislotasining tuzlari qattiq suvlarni tozalashda keng qo'llaniladi.

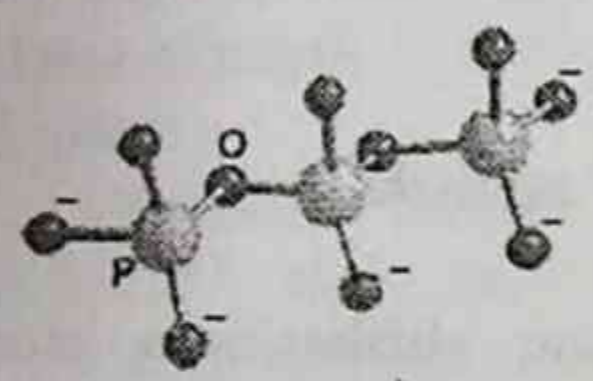
Kondensirlangan fosfatlar[73]. Ortofosfat kislotaning 200 °C haroratda kondensatsiyalanishi natijasida avval pirofosfat kislota va uning kondensatsiyalanish mahsuloti $H_5P_3O_{10}$ ($P_3O_{10}^{5-}$) anioni hosil bo'ladi (27.18-rasm):

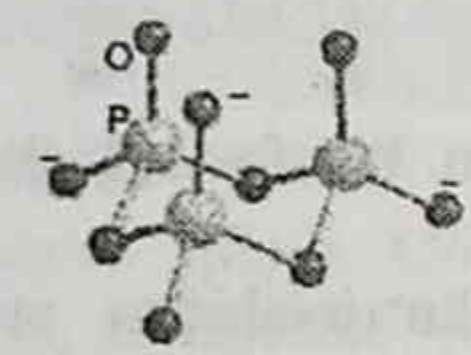


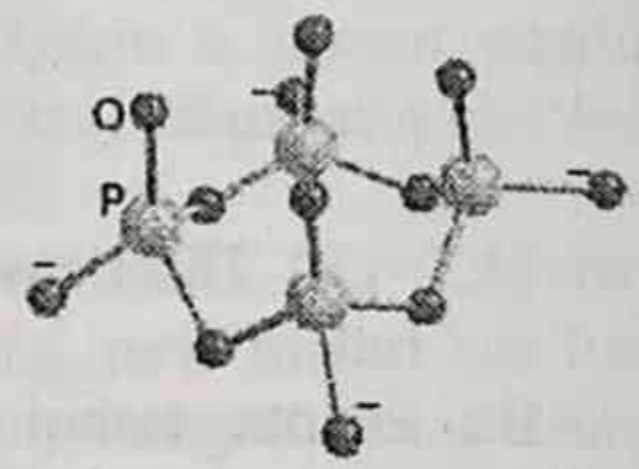
$$2H_3PO_{4(s)}=H_4P_2O_{7(s)}+H_2O(g)$$

$$H_4P_2O_{7(s)}+H_3PO_{4(s)}=H_5P_3O_{10}\,(s)+H_2O(g)$$

NaH_2PO_4 ning qizdirilishi natijasida $H_3P_3O_9$ tarkibida sikloguruh tutgan birikma (27.23-rasm) hosil bo'ladi (trisikloanion $P_3O_9^{3-}$). Agar P_4O_{10} sovuq holatda NaOH yoki $NaHCO_3$ bilan ishlov berilganda $H_4P_4O_{12}$ (tetrasikloanion $P_4O_{12}^{4-}$) hosil bo'ladi (27.24-rasm).







27.22-rasm. H_3PO_4 va $H_4P_2O_7$ ning kondensatsiyalanish ($P_3O_{10}^{5-}$) mahsuloti.

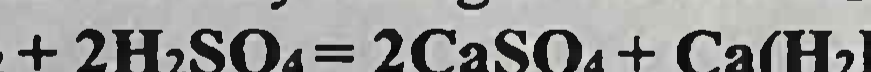
27.23-rasm. Trisikloanion $P_3O_9^{3-}$ anionining tuzilishi.

27.24-rasm. Tetrasikloanion $P_4O_{12}^{4-}$ struktura tuzilishi.

O'g'itlar ishlab chiqarish. Fosfat kislota tuzlari qishloq xo'jaligi uchun katta ahamiyatga ega. Fosfor oqsil moddalarning tarkibiga kiradi. O'simliklar fosforni tuproqdan, fosfat kislota tuzi holida oladi. Lekin uning miqdori tuproqda kam bo'ladi. Yerning hosildorligini oshirish uchun fosforli o'g'itlar solinadi.

Tabiiy fosforitlar va apatitlar kam eriydigan $Ca_3(PO_4)_2$ holida bo'ladi. Shunday holatda ular maydalansa suyak talqoni deyiladi va ular ham o'g'it sifatida ishlatiladi. Ularning eruvchanligi yomonligi sababli fosforitlar eruvchan nordon tuzlarga o'tkaziladi.

Superfosfat olish uchun maydalangan fosforit H_2SO_4 aralashtirilsa:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$

[73] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 391

bunda gips va kalsiy digidrofosfat hosil bo'lib u yaxshi eriydi. Hosil bo'lgan tuz **oddiy superfosfat** deyiladi. Shunga o'xshash boshqa o'g'itlar ham olinadi:

$$4H_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2 = 3Ca(H_2PO_4)_2 \text{ qo'sh superfosfat}$$

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 + 2H_2O \text{ presipitat}$$

Ko'p miqdorda ammoniy fosfati (triammofos) $(NH_4)_3PO_4$ ishlatiladi.

Nabiyev M.N.(1915-1995) O'zbekiston FA akademigi, kimyo fanlari doktori, professor. Kalsiy fosfatga nitrat kislota bilan ishlov berish usulini taklif etgan. Superfosfatlarni sifatini yaxshilashda ishtirok etgan. O'zbekistonda fosrorli, azotli, kompleks o'g'itlar ishlab chiqarishga asos solgan olim hisoblanadi. Hozirgi paytda o'g'itlar bo'yicha tadqiqotlar O'zbekiston Fanlar akademiyasi noorganik va umumiy kimyo institutida akad. S.T. To'xtayev, Sh.Sh. Nomozov va B.S.Zokirov, tomonidan olib borilmoqda.

Hozirgi paytda Chirchiq elektrokimyo kombinatida ammiakli selitra, vodorod, ammiak, azot, nitrat kislota, karbamid ishlab chiqarish yo'lga qo'yilgan.

O'g'itlar Ozbekistonning turli zavodlarida ishlab chiqaziladi. Navoiy "Navoiyazot" birlashmasi, Samarqand superfosfat zavodi, Olmaliq kimyo zavodi hozirgi paytlarda fosforli va azotli o'g'itlar ishlab chiqarishga asoslangan.

Fosfor va uning birikmalarini tibbiyotdagi ahamiyati. Fosfor organik birikmalar juda muhim biokimyoviy jarayonlarda ishtirok etadi. Fosforsiz miya to'qimalarida moddalar almashinuvi sodir bo'lmas edi. Miyadagi fosforilaza fermenti polisaxaridlarning gidrolizlanish jarayoni va sintezini boshqarib turadi. Uglevodlarning miya to'qimalarida oksidlanishida fosforopirid nukleotidlar noorganik fosfatlar juda muhim o'rin tutishi aniqlangan. RNK va DNK mononukleotidlari o'zaro fosfat kislota qoldiqlari bilan bog'langanligini esga olsak, bu fosfor birikmalarini ahamiyatini yana bir bor namoyish etadi.

Natriy digidrofosfat tibbiyotda oshqozonning kislotaliligi ortib ketganda ishlatiladi. U urodan dori moddasining tarkibiga kiradi.

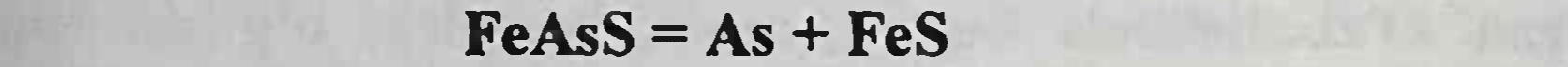
27.7. Mishak

Mishak, surma va vismut erkin metallarga o'xshash, ular azot va fosforga o'xshamaydi. Lekin bu elementlarning muhim birikmalari, formulasi, xarakteri, tuzilishi, ionlanish, elektron, oksidlanish-qaytarilish jarayonlarda ishtirok etishi bo'yicha bu elementlarga o'xshaydi.

Mishak– $5 \cdot 10^{-4}$ % miqdorda uchraydi. 1690-yil Shreder tomonidan ochilgan. Tabiatda As_4S_4 rvalger, As_2S_3 surinigmat, **FeAsS** mishak kolchedani holida uchraydi.

Tabiatda mishak ham bitta izotop holatida uchraydi: $_{33}^{75}As$. Mishakning bir necha radioaktiv izotoplari ham olingan. $_{33}^{75}As$ (yarim yemirilish davri 26,8 kun). U nishonli atom sifatida ishlatiladi.

Olinishi: erkin holda mishak uning metallik birikmalaridan suyuqlantirish orqali olinadi. Bunda mishak pechda haydaladi, yig'gichda ajratiladi:



$$FeAsS = As + FeS$$

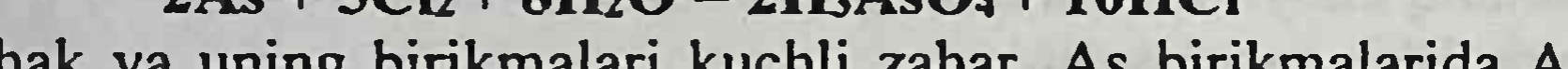
yoki metall yoki sulfidli birikmalarini kislorodda yoqib, keyin qaytarib olinadi.

$$2FeAs + 3O_2 = Fe_2O_3 + As_2O_3$$

$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO$$

Fosforga o'xshab bir qancha allotropik shakl o'zgarishlarga ega. Oddiy haroratda metallik mishak va kulrang mishak barqaror. Juda tez sovutilsa sariq mishak As_4 d=2,0 g/m^3 hosil bo'ladi. Oddiy holda u sublimatsiyaga uchraydi. Elektr tokini o'tkazadi. Suvda erimaydi.

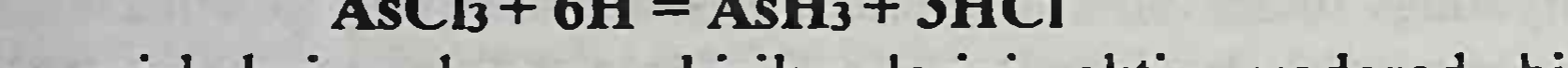
$$4As + 3O_2 = 2As_2O_3$$



$$2As + 5Cl_2 + 8H_2O = 2H_3AsO_4 + 10HCl$$

Mishak va uning birikmalari kuchli zahar. As birikmalarida As^{-3}, As^{+3}, As^{+5} birikmalari holatida uchraydi.

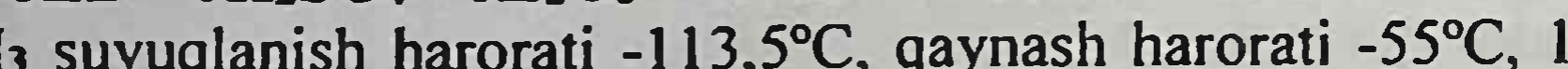
Vodorodli birikmalari. Mishak gidridi, arsin **AsH_3**, rangsiz juda zaharli gaz, qo'llansa hidi bor, suvda kam eriydi.



$$AsCl_3 + 6H = AsH_3 + 3HCl$$

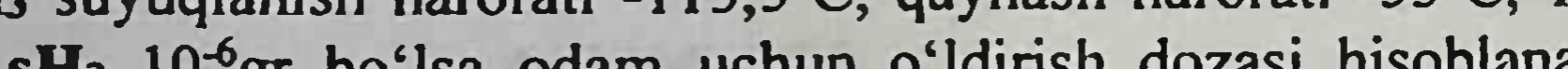
Arsin mishakning hamma birikmalarini aktiv vodorod bilan qaytarishda hosil bo'ladi.

$$6Zn + 6H_2SO_4 = 6ZnSO_4 + 12H;$$



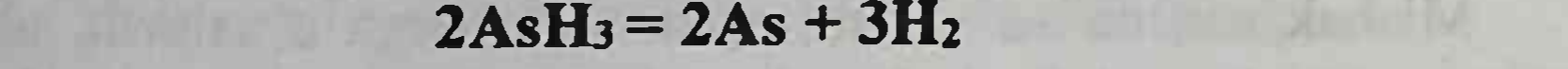
$$12H + As_2O_3 = 2AsH_3 + 3H_2O$$

Rux va As_2O_3 aralashmasiga sulfat kislota ta'sir ettirilganda AsH_3 hosil bo'ladi:

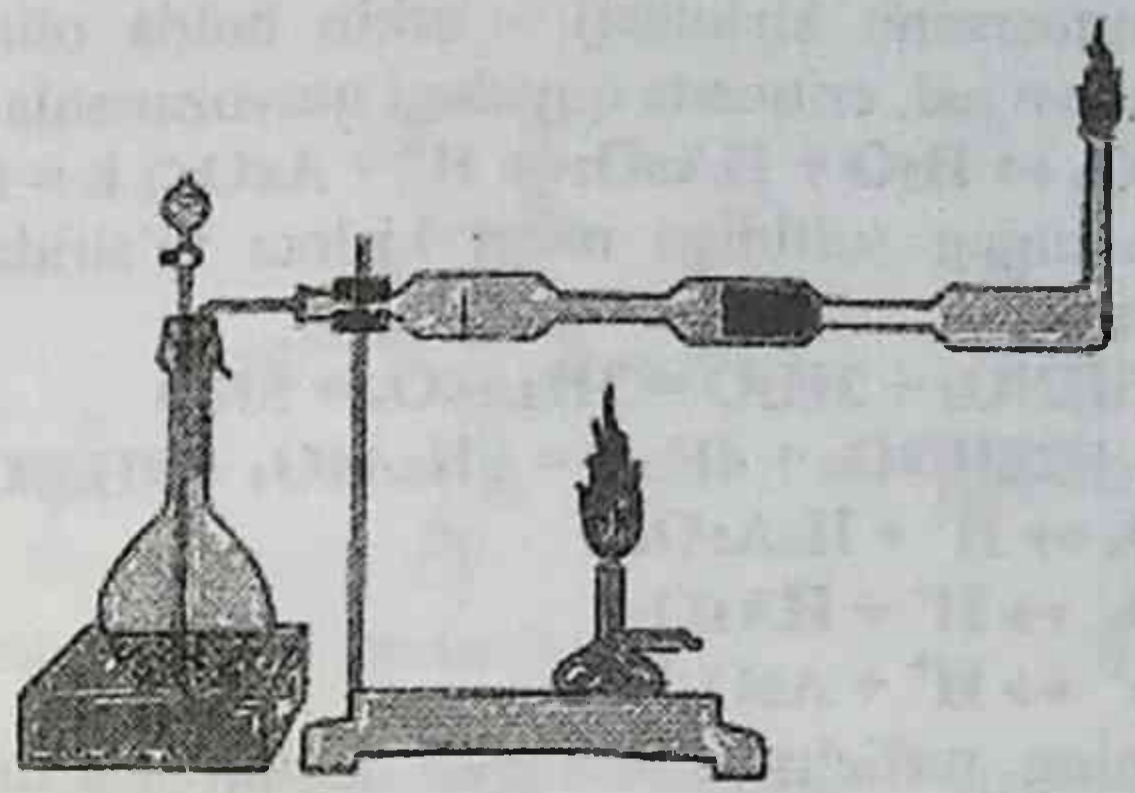


$$6Zn + 6H_2SO_4 + As_2O_3 = 6ZnSO_4 + 2AsH_3 + 3H_2O$$

AsH_3 suyuqlanish harorati -113,5°C, qaynash harorati -55°C, 1m^3 havoda AsH_3 10^{-6}gr bo'lsa odam uchun o'ldirish dozasi hisoblanadi. Arsin beqaror, qizdirilganda oson parchalanadi.



$$2AsH_3 = 2As + 3H_2$$



27.25-rasm. Oz miqdordagi mishak birikmalarini tahlil qilish uchun ishlatiladigan qurilma.

Bu xossasidan mishakni ochishda (27.25-rasm) foydalanadi, ana shu reaksiya chex alkimyogari Marsh (1836 y.) tomonidan mishakni ochish uchun taklif etilgan:

$$As_2O_3 + 12HCl + 6Zn \xrightarrow{200\text{-}300^\circ C} 2AsH_3 + 6ZnCl_2 + 3H_2O$$

$$2AsH_3 = 2As + 3H_2$$

Arsin parchalanadi, hosil bo'lgan mishak sovitgichni sovuq joylarida yig'iladi, xarakterli qora massa bilan qoplanish paydo bo'lib, bu «mishak oynasi» ham deyiladi (usulni aniqligi 10^{-8}gr As).

AsH_3 to'la yonsa: $2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$

Dastlabki qisqa yonishda esa: $4AsH_3 + 3O_2 = 4As + 6H_2O$

Arenidlar (arsenidlar) mishakni metallar bilan hosil qilgan birikmalari. Bu birikmalar metallarga o'xshash tabiatga ega:

$$Cu_3As,\ Ca_3As_2.$$

Kislorodli birikmalari: As_2O_3, As_2O_5

As_2O_3– mishak angidridi mishakni havoda yonishi yoki mishakni rudalarini qizdirish orqali olinadi.

$$2FeAsS + 5O_2 = Fe_2O_3 + As_2O_3 + 2SO_2$$

Mishak (III) oksidi suvda eriydi va arsenit kislotasini hosil qiladi.

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2As(OH)_3 = 2H_3AsO_3 = H_2O + HAsO_2$$

Mishak (III) oksidi amfoter xossaga ega:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$$

$$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

$$As_2O_3 + 2KOH + 3H_2O = 2K[As(OH)_4]$$

H_3AsO_3. (ortoarsenit kislotasi) – erkin holda olinmagan, faqat suvdagi eritmada mavjud, eritmada quyidagi muvozanatda bo'ladi:

$$H_3AsO_3 \leftrightarrow H_2O + HAsO_2 \leftrightarrow H^+ + AsO_2^-;\ k = 6\cdot 10^{-10}$$

Mishak va uning sulfidiga nitrat kislota ta'siridan ortoarsenat kislota hosil bo'ladi:

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

$$H_3AsO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2AsO_4^-$$

$$H_2AsO_4^- \leftrightarrow H^+ + HAsO_4^{2-}$$

$$HAsO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + AsO_4^{3-}$$

Bu kislotaning turlicha almashgan tuzlari ma'lum: Na_3AsO_4, Na_2HAsO_4, NaH_2AsO_4 . $HAsO_3$ – metamishak kislotasi ($K=6\cdot 10^{-10}$), $H_4As_2O_7$ – piromishak kislotasi. K_3AsO_4–oksidlovchi:

$$K_3AsO_4 + 2KJ + H_2SO_4 = K_3AsO_3 + J_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Agar reaksiyada I_2 ishtirok etsa u oksidlovchi, K_3AsO_3 – qaytaruvchidir:

$$K_3AsO_3 + J_2 + 2KOH = K_3AsO_4 + 2KJ + H_2O$$

Mishak sulfidlari:

$$2As + 3S = As_2S_3 \text{ (qora rangli) } 2As + 5S = As_2S_5;$$

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 6HCl;\ 2AsCl_5 + 5H_2S = 10HCl + As_2S_5\downarrow$$

Mishak sulfidlarini Na_2S, K_2S yoki $(NH_4)_2S$ bilan ta'siri orqali suvda eruvchan tiomishak (H_3AsS_3 – tioarsenit kislotasi) va H_3AsS_4 – (tioarsenat kislota) hosil bo'ladi.

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3 \text{ natriy tioarsenit}$$

$$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4 \text{ natriy tioarsenat}$$

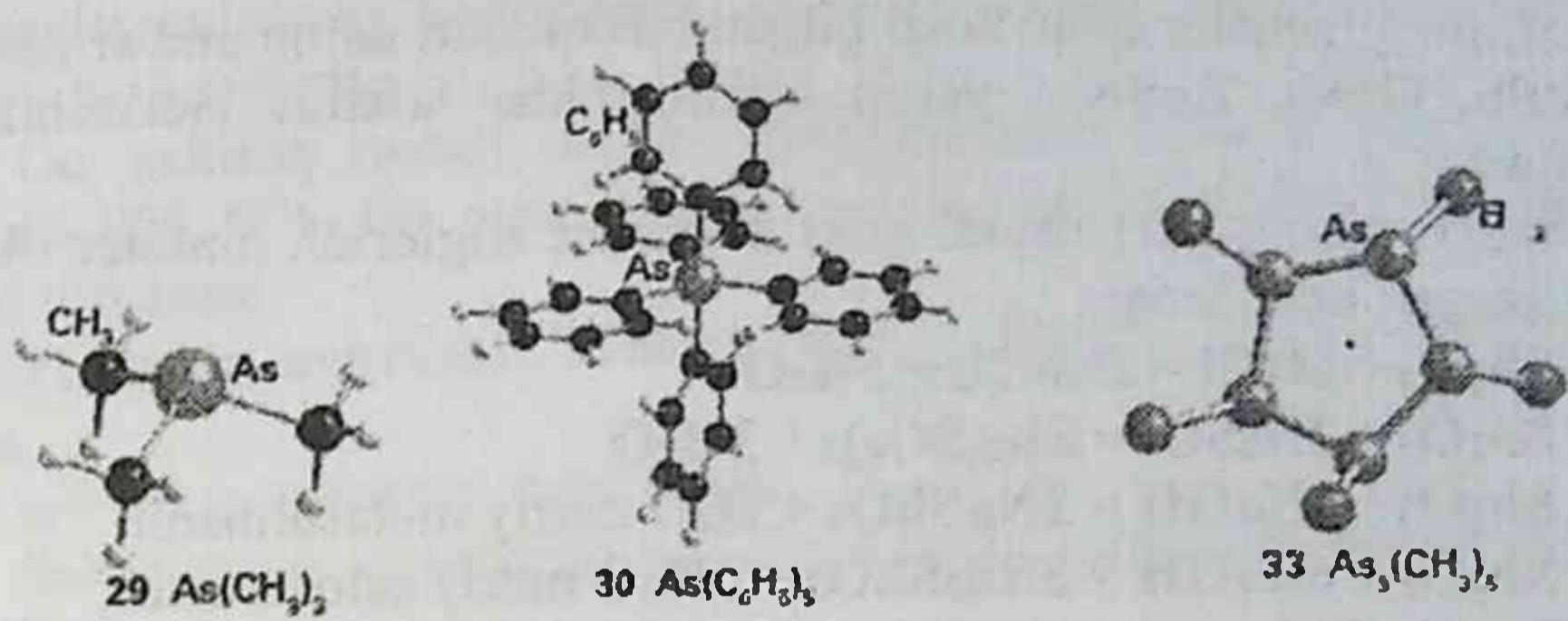
Mishak birikmalari tibbiyotda, qishloq xo'jaligida insektitsid sifatida ishlatiladi. As_2O_3 sichqonlarni (kemiruvchilarni) o'ldiruvchi dori sifatida qo'llaniladi. AsF_5 gaz (suyuql. harorati -80°C). Agar KF ga PF_5 qo'shilsa, kompleks birikma (kaliy geksaftoroarsenat) hosil bo'ladi:

$$AsF_5 + KF = K[AsF_6]$$

Mishak organik birikmalar[74]. Mishak, surma va vismutning juda qiziqarli organik birikmalari bor. Ulardan trimetilarsenit $[As(CH_3)_3]$ tarkibidagi As oksidlanish darajasi +3. Trifenilarsenatda $[As(C_6H_5)_3]$ As ning oksidlanish darajasi n+5. Bu birikmalar yuqori zaharlikka ega bo'lgan birikmalardir (27.26-rasm).

---

[74] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 395



27.26-rasm. Mishakning organik birikmalarini tuzilishi: $[As(CH_3)_3]$, $[As(C_6H_5)_3]$ va $[As_5(CH_3)_5]$- soddalashtirish uchun vodorod atomlari ko'rsatilmagan.

Mishak, surma va vismutning benzolga o'xshash birikmalari ma'lum. Ulardan C_5H_5As, C_5H_5Sb va C_5H_5Bi ma'lum. Bu birikmalar 200 °C haroratgacha barqaror birikmalar.

27.8. Surma

Surma (Stibium). Kumush rang oq metall, qattiq, mo'rt, suyuqlanish harorati 630°C, qaynash harorati 1640°C, elektr va issiqlikni o'tkazadi. Lekin kristallari mo'rt.

Tabiatda uchrashi. Surma yaltirog'i, Sb_2S_3 antimanit. **Sb** qadim zamondan ma'lum. Tabiiy surma ikkita barqaror izotopdan iborat $_{51}{}^{121}Sb$ (57,25%), $_{51}{}^{123}Sb$ (42,75%). Uning bir necha radioaktiv izotoplari olingan.

Surma sulfidlardan oksidlarga va so'ngra oksidlaridan qaytarib olinadi:

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2 \; ; \; Sb_2O_3 + 3C = 2Sb + 3CO$$

Sb (sariq) ; Sb(qora, d=5.3) ; Sb(kulrang, d=5.8) Sb qotishmalarga ularga qattiqlik berish uchun qo'shiladi. Sb, Pd, Sn qo'shilgan qotishmalar tipografik metall deyiladi tipografik shriftlar tayyorlashda ishlatiladi. O'z birikmalarida As, Sb ga o'xshaydi, undan metallik xossalari kuchliliga bilan farq qiladi:

$$\mathbf{2Sb + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2}$$

$$\mathbf{2Sb + 3H_2SO_4 = 2H_3SbO_3 + 3SO_2}$$

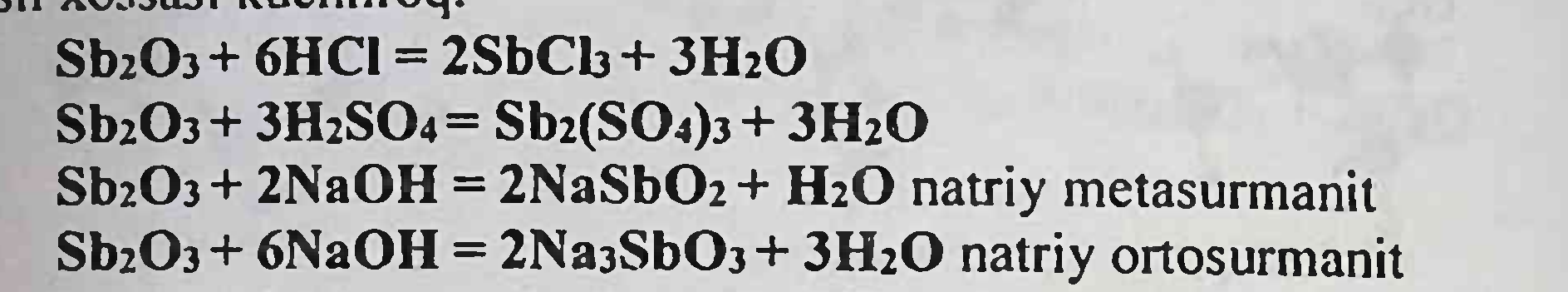
$$\mathbf{Sb + 3HNO_3 = H_3SbO_3 + 3NO_2}$$

SbH_3(stibin) surma gidrid zaharli gaz, hidi **H_2S** ga o'xshaydi. Beqarorligi **AsH_3** dan ko'ra yuqori.

$$\mathbf{2SbH_3 = 2Sb + 3H_2}$$

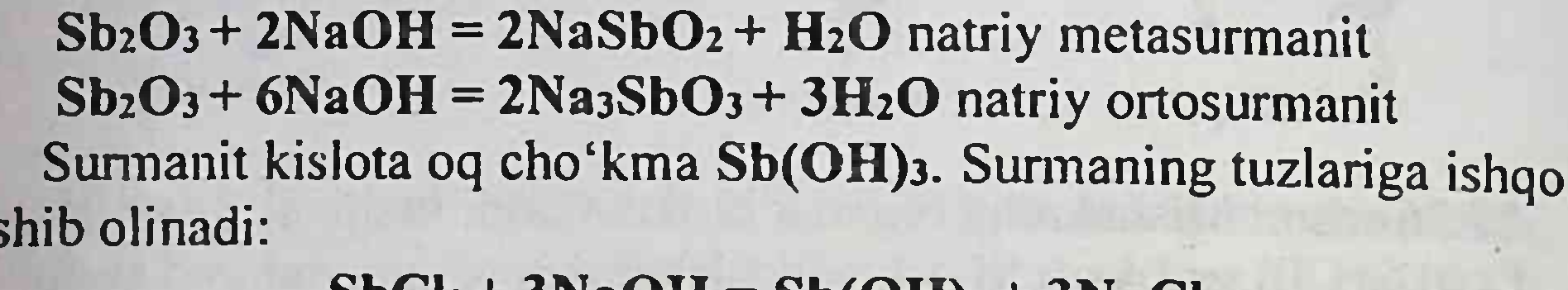
Sb ning metallar bilan hosil qilgan birikmalari antimanidlar deyiladi: **AlSb, GeSb, ZnSb** – yarim o'tkazgichlar sifatida elektronikada ishlatiladi.

Sb_3O_3 surma (III) oksidi yoki surmanit angidridi, amfoter oksid, asosli xossasi kuchliroq:



$$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O$$

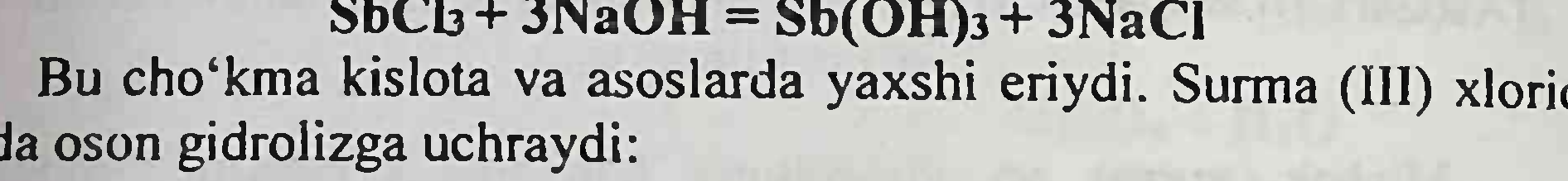
$$Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$



$Sb_2O_3 + 2NaOH = 2NaSbO_2 + H_2O$ natriy metasurmanit

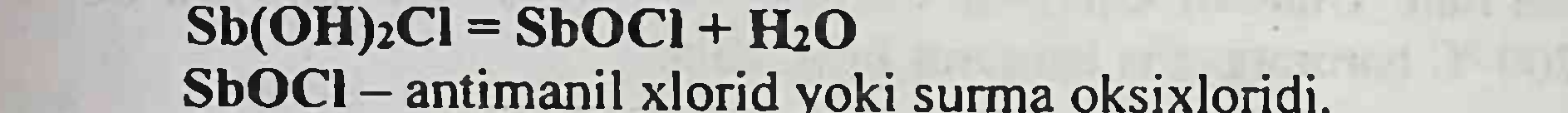
$Sb_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3SbO_3 + 3H_2O$ natriy ortosurmanit

Surmanit kislota oq cho'kma **$Sb(OH)_3$**. Surmaning tuzlariga ishqor qo'shib olinadi:

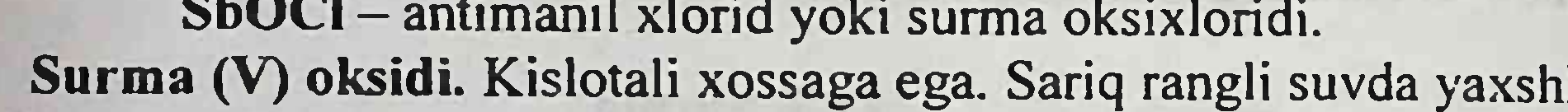


$$SbCl_3 + 3NaOH = Sb(OH)_3 + 3NaCl$$

Bu cho'kma kislota va asoslarda yaxshi eriydi. Surma (III) xlorid suvda oson gidrolizga uchraydi:



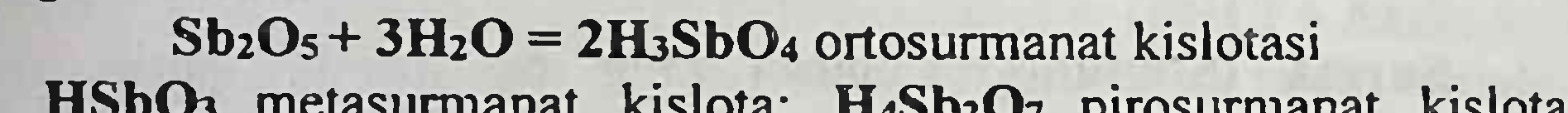
$$SbCl_3 + 2H_2O = Sb(OH)_2Cl + 2HCl$$



$$Sb(OH)_2Cl = SbOCl + H_2O$$

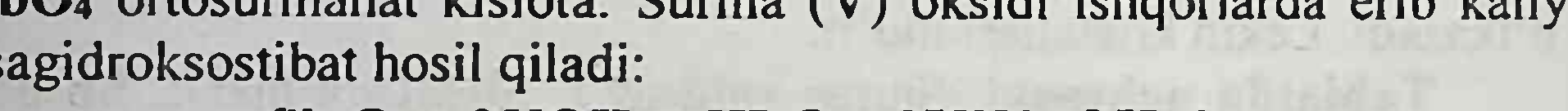
SbOCl – antimanil xlorid yoki surma oksixloridi.

Surma (V) oksidi. Kislotali xossaga ega. Sariq rangli suvda yaxshi eriydigan modda.



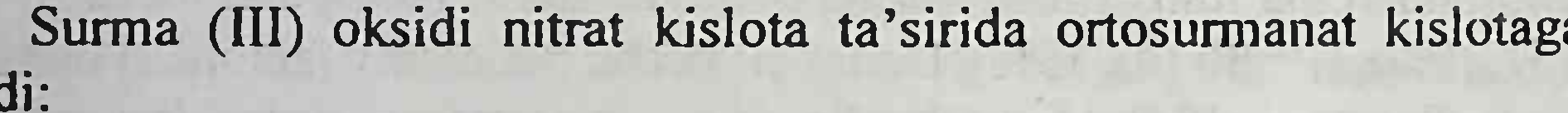
$Sb_2O_5 + 3H_2O = 2H_3SbO_4$ ortosurmanat kislotasi

$HSbO_3$ metasurmanat kislota; **$H_4Sb_2O_7$** pirosurmanat kislota; **H_3SbO_4** ortosurmanat kislota. Surma (V) oksidi ishqorlarda erib kaliy geksagidroksostibat hosil qiladi:



$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O = 2K[Sb(OH)_6]$$

Surma (III) oksidi nitrat kislota ta'sirida ortosurmanat kislotaga o'tadi:

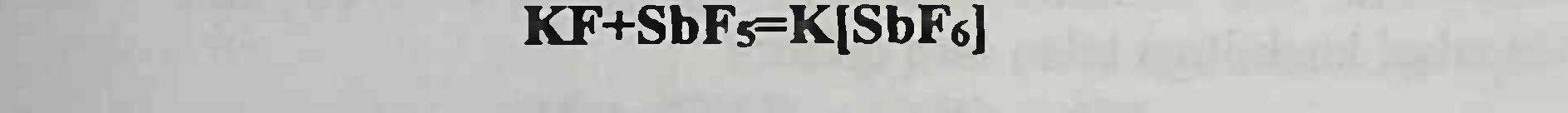


$$3Sb_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O = 6H_3SbO_4 + 4NO$$

Surma (V) oksidiga xlorid kislota qo'shilganda u oson qaytarilib surma (III) tuzlariga aylanadi:

$$Sb_2O_5 + 10HCl = 2SbCl_3 + 2Cl_2 + 5H_2O$$

SbF_5- (suyuql.harorati 8°C, qayn. harorati 142 °C) suyuq moddadir. U oson stibatlar hosil qiladi:



$$KF + SbF_5 = K[SbF_6]$$

27.9. Vismut

Vismut (Bismutum). Metallik xossalari shu guruhdagi boshqa elementlardan kuchliligi bilan farq qiladi. Tabiatda erkin holda va

birikmalar holida ko'p tarqalgan. Bismut simvoli 1819-yilda Bersilius tomonidan kiritilgan.

Oq yaltiroq metall ozgina qizg'ish-pushti rangga ega (suyuql. harorati 271 °C). Bu metall mo'rt bo'lib, oson maydalanadi. Elektr tokini o'tkazadi.

Tabiatda uchrashi. Vismutli oxra – Bi_2O_3. Vismut yaltirog'i - Bi_2S_3.

$_{83}^{209}Bi$ monoizotop hosil qiladi.

Sulfidlardan oksidlarga va oksidlardan qaytarish uchun ko'mir ishlatiladi:

$$2Bi_2S_3+9O_2=2Bi_2O_3+6SO_2 \qquad Bi_2O_3+3C=2Bi+3CO$$

Vismut pushti rangli yaltiroq metall. Suyuqlanish harorati 271°C yuqori haroratda oksidga aylanadi:

$$4Bi+3O_2=2Bi_2O_3$$

Sariq rangli vismut (III) oksidi nitrat kislotada eriydi:

$$Bi_2O_3+6HNO_3=2Bi(NO_3)_3+3H_2O$$

$$Bi(NO_3)_3+2H_2O=Bi(OH)_2NO_3+2HNO_3$$

$$Bi(OH)_2NO_3=BiONO_3+H_2O$$

Hosil bo'lgan tuz vismutil nitrat deyiladi. Vismutning nitrat va sulfat kislotada erishida vismut (III) tuzlari hosil bo'ladi:

$$Bi+4HNO_3=Bi(NO_3)_3+NO+2H_2O$$

$$2Bi+6H_2SO_4=Bi_2(SO_4)_3+3SO_2+6H_2O$$

Vismutin (BiH_3) juda beqaror hosil bo'lgan zahoti darhol parchalanadi. Vismutning magniy bilan qotishmasini xlorid kislotada eritish orqali vismutin olinadi.

$$Mg_3Bi_2+6HCl=3MgCl_2+2BiH_3$$

Bu birikma xona sharoitidayoq parchalanadi. Tuzlarga ishqorlar ta'sir ettirib oq rangli cho'kma vismut (III) gidroksidi olinadi:

$$Bi(NO_3)_3+3NaOH=Bi(OH)_3\downarrow+3NaNO_3$$

$BiCl_3$ – kuchli gigroskopik modda, gidrolizga uchraydi:

$$BiCl_3+H_2O=BiOCl+2HCl$$

Bunda vismutil xloridi hosil bo'ladi. Bi_2S_3 – qora qo'ng'ir rangli cho'kma.

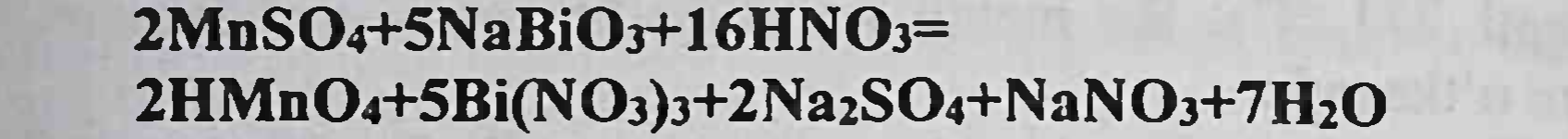
$$2BiCl_3+3H_2S=Bi_2S_3\downarrow+6HCl$$

Bu cho'kma ishqoriy metallar va ammoniy sulfid ta'sirida erimaydi, ana shu xossa bilan Bi_2S_3 mishak va surmadan farq qiladi.

Vismut (III) birikmalarini kuchli ishqoriy muhitda oksidlash orqali vismut (V) birikmalari olinadi:

$$BiCl_3+Cl_2+6KOH=KBiO_3+5KCl+3H_2O$$

Bi_2O_5 qizil qora rangli kukun modda. BiF_5 qattiq modda (suyuql. harorati 151 °C, qayn. harorati 230 °C), $HBiO_3$ kislotaning tuzlari ma'lum ($NaBiO_3$ va $KBiO_3$). Bu tuz kuchli oksidlovchi:



$$2MnSO_4+5NaBiO_3+16HNO_3=$$
$$2HMnO_4+5Bi(NO_3)_3+2Na_2SO_4+NaNO_3+7H_2O$$

Vismut (III) birikmalari tibbiyotda ishlatiladi. Toza vismut yadro reaksiyalarida issiqlik o'tkazuvchi modda sifatida qo'llaniladi.

Vismut – 50%, qo'rg'oshin -- 25%, qalay – 12,5% va kadmiy – 12,5% qotishma 70°C da suyuqlanib, o't o'chirgich tiqin sifatida ishlatishi ma'lum.

15-guruh elementlarining tibbiyotda ishlatilishi. Azotning organizmdagi miqdori 5 % ni tashkil etadi. Ko'p metallofermentlarda azot donor akseptor mexanizm bo'yicha molekulaning organik va noorganik qismlarini donor-akseptor mexanizm orqali bog'laydi. Azot hayotiy muhim elementlar amonokislotalar tarkibiga kirib, nuklein kislotalarda ham amino guruh holatida juda muhim vazifalarni bajaradi. Tarkibida azot bo'lgan bioligandlardan gemoglobinning fiziologik ahamiyati biqiyosdir. Tirik organizm o'zi aminokislotalarni sintez qila olmaydi, shuning uchun aminokislotalar organizm uchun zarur. O'simliklar bo'lsa azotni nitratlar holida o'zlashtiradi. Biosferada azotning doimiy aylanishi sodir bo'ladi.

Azot miqdorini qonda keskin ortishi kesson kasalligi yuzaga kelishiga sababchi bo'ladi. G'ovvoslarni suv ostidan tez ko'tarilishida qonda azotning eruvchanligi kamayib, azot pufakchalari hosil bo'ladi hamda qon tomirlarida tiqilish yuzaga keladi. Bunday holat falaj va hatto o'limga olib keladi.

Odam organizmida fosforning miqdori 0,95 % ni tashkil etadi. U organizmda moddalar almashinuvida juda zarur. Fosfor ATF tarkibida, nukleotidlar, nuklein kislotalar va boshqa biofaol moddalar tarkibiga kiradi. Fosfor odam va hayvolarning suyagini asosini tashkil etib (kalsiy ortofosfat, apatitlar) tish tarkibida ham (ftorapatitlar) bor.

Organizmda fosforning almashinuvi kalsiyga bog'liq. Agar qonda kalsiy miqdori ortsa organizmda noorganik fosforning miqdori kamayadi.

Bir sutkada kerakli fosfornig miqdori 1,3 g. Oziq moddalar tarkibida fosforning miqdori yetarlidir.

Mishakning organizmdagi miqdoriga ko'ra ($1 \cdot 10^{-6}$%) mikroelement hisoblanadi. Bu element jigarda, buyrakda, taloqda, o'pkada, suyak va sochda tarqalgan. Mishak miqdori ayniqsa miya to'qimalarida va muskulda ko'proq. U suyak va sochda to'planib, bir necha yilgacha

organizmdan chiqib ketmaydi. Bu holatdan toksikologik tekshiruvlarda, mishak bilan zaharlanish sodir bo'lganda e'tiborga olinadi.

Mishak va uning birikmalari juda zaharli moddalar, shunga qaramasdan ular tibbiyotda ishlatiladi. $KAsO_2$ juda ham oson olinadi:

$$K_2CO_3 + As_2O_3 = 2KAsO_2 + CO_2$$

Hosil bo'lgan tuz nerv sistemasi juda bo'shashganda, anemiya kasalligida ishlatiladi.

Na_2HAsO_4 0,5% va 1,0 % eritmalar sifatida kamqonlikda va nevroz kasalliklarida buyuriladi. As_2O_3 nevroz va nevrastaniyada hamda teri kasalliklarida ishlatiladi. Shuningdek stomatologiyada ham keng qo'llaniladi.

Vismutning nitratli tuzlari bir necha xil holatda antiseptik modda sifatida oshqozon ichak yallig'lanishida ishlatilishi ma'lum. Vismut juda ko'p organik birikmalar tarkibiga ham kiradi (kseroform, dermatol va boshqalar).

Surma (III) va vismut (III) birikmalari oshqozonda gidrolizga uchrab kam eriydigan birikmalar hosil qiladi va oshqozon devorida so'rilmaydi.

27 - bobga tegishli savol va masalalar

1. Azot, fosfor va mishak atomlarining tashqi qobiqlari elektron formulalarini qo'zg'almagan va qo'zg'algan holatlar uchun yozing. Bu elementlarga qanday oksidlanish darajalari xosdir?

2. Valent bog'lanish va molekular orbitallar usullari yordamida azot molekulasining kimyoviy reaksiyalarga qiyin kirishish sababini tushuntiring.

3. Azotning olinish reaksiyalarini yozing: a) kaliy nitratni temir bilan qaytarib; b) ammoniy nitratni parchalab; d) ammiakni oksidlab har bir oksidlovchi va qaytaruvchini ko'rsating.

4. Quyidagi moddalardan qanday qilib ammiak hosil qilish mumkin? a) azotdan; b) ammoniyli tuzdan; d) nitrat kislotadan; e) aluminiy nitriddan. Reaksiya tenglamalarini yozing.

5. Quyidagi reaksiya tenglamalarini tugallang va tenglashtiring:

a) $NH_3 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$

b) $N_2H_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

d) $NH_2OH + H_2SO_4 + FeSO_4 \rightarrow$

e) $NH_2OH + K_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow$

f) $KNO_2 + CH_3COOH + KJ \rightarrow$

g) $HN_3 + Mg \rightarrow$

h) $HNO_3 + HCl + Pt \rightarrow H_2[PtCl_6] + ...$

i) $HNO_3 + HF + Mo \rightarrow H_2[MoF_8] + ...$

j) $HNO_3 + J_2 + H_2O \rightarrow$

k) $HNO_{3\ (juda\ suyult)} + Al \rightarrow$

l) $KNO_3 + Zn + KOH_{(konts)} \rightarrow$

m) $HNO_3 + H_3PO_2 \rightarrow$

6. Fosforning: a) konsentrlangan nitrat kislota; b) bariy gidroksid; d) mis (II) sulfat eritmalari bilan reaksiyalari tenglamalarini yozing.

7. Ammoniy tuziga 0,5 n 2 1 Ishqor eritmasi qo'shilganda qancha hajm (n.sh.) ammiak hosil bo'ladi? (J: 64,2 1).

8. Tarkibi 60% Cu va 40% kumushdan iborat 10 g qotishmani eritish uchun nitrat kislotaning 30% li eritmasidan ($p = 1,18\ g/sm^3$) qancha hajm kerak? Nitrat kislota azot (II) oksidigacha qaytariladi deb olinsin. (J: 53,5 1).

9. 18,2 g kalsiy fosfidning Ca_3P_2 gidrolizlanishida hosil bo'lgan fosfinni yoqsak qancha fosfor (V) oksid hosil bo'ladi? (J: 14,2 g).

10. Superfosfat tarkibida 20% P_2O_5 borligi aniqlangan. O'g'it tarkibidagi $Ca(H_2PO_4)_2$ ning protsent miqdori aniqlansin. (J: 33%).

11. Quyidagi moddalarning farmatsevtik preparatlar sifatidagi ahamiyatini tushuntiring.

NH_4OH, NH_4Cl, N_2O, $NaNO_2$, $KAsO_2$, $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, As_2O_3, NaH_2PO_4, $BiONO_3$.

12. Nitrat kislotaning olinish reaksiyalarini yozing.

13. Ammiak uchun xos bo'lgan reaksiya turlariga misollar keltiring.

14. Ammiak molekulasida azot atomining orbitallari qanday gibridlangan? Molekulaning geometrik formasini va elektron bulutlarining qoplanish sxemasini ko'rsating.

15. Ammiakning fosfat kislota bilan reaksiyasini bosqichma-bosqich molekular va ionli shakllarda yozing.

16. Ammoniy nitrit, ammoniy nitrat va ammoniy karbonat tuzlarining termik parchalanish reaksiyalarini yozing.

17. Oksidlanish darajalari +1, +2, +3, +4, +5 bo'lgan azot oksidlarining empirik va struktura formulalarini yozing. Ularning olinish reaksiyalari tenglamalarini tuzing.

18. Fosforning olinish reaksiyasini yozing.

19. Quyidagi reaksiya tenglamalarini tugallang va tenglashtiring:

a) $HNO_{3konts} + Ag =$

b) $HNO_{3\ konts} + C =$

d) $HNO_{3\ suyult} + Cu =$

e) $HNO_{3\ suyult} + Mg =$

20. Fosfat, difosfat va fosfit kislotalarining empirik formulasini va uning grafik ifodasini yozing. Fosfit kislota 2 asosli ekanligini yodingizda tutib, unda fosforning valentligini va oksidlanish darajasi qiymatlarini ko'rsating.

21. Quyidagi tuzlarning gidrolizlanish reaksiyalari tenglamalarini tuzing: a) $NaNO_2$; b) NH_4NO_3; d)NH_4NO_2; e) $Ca_3(PO_4)_2$; f) $SbCl_3$; g) $BiCl_3$.

22. Molekular holdagi azotning reaksiyaga qiyin kirishi sababini molekular orbitallar va valent bog'lanishlar usullarida tushuntiring.

23. Ammiak qanday reaksiyalarga kirishadi? Misollar keltiring.

24. Azot, ammiak va nitrat kislotalarning sanoatda va laboratoriyada olinish reaksiyalarini yozing.

25. Quyidagi tuzlarning gidrolizlanish reaksiyalari tenglamalarini yozing. $(NH_4)_2SO_4$, NH_4CN, $Cu(NO_3)_2$, AlN, KNO_2.

26. Quyidagi tuzlarning parchalanish reaksiyalari tenglamalarini yozing:

a) NH_4NO_3; e) $Hg(NO_3)_2$;
b) KNO_3; f) $(NH_4)_2CO_3$;
d) $Cu(NO_3)_2$; g) NH_4NO_2.

27. 50 g ammoniy xlorid va 70 g so'ndirilgan ohak aralashmasini qizdirilganda ajralib chiqqan gaz hajmini (n.sh.) aniqlang.

28. Zichligi 0,967 g/sm^3 bo'lgan 20 ml 8% ammiak eritmasini neytrallash uchun 2 n xlorid kislota eritmasidan qancha hajm kerak?

29. Azotning barcha oksidlari cho'g'lantirilgan mis bilan reaksiyaga kirishib CuO va N_2 hosil qiladi. Reaksiya natijasida 0,7105 g CuO 200 sm^3 azot (n.sh.) hosil bo'lsa, azot oksidining formulasini aniqlang.

30. 68% li 0,5 l nitrat kislotadan (p = 1,4 g/sm^3) qancha 2 n eritma tayyorlash mumkin?

31. Fosforning konsentrlangan nitrat kislota va kaliy gidroksidlar bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

32. Fosforning kislorodli kislotalarini formulalarini, nomini va struktura formulalarini yozing. Ularning necha asosliligini ko'rsating.

33. P, As, Sb, Bi larning olinish reaksiyalarini yozing.

34. As, Sb, Bi larning konsentrlangan sulfat va nitrat kislotalar bilan reaksiyalarini yozing.

35. P(III), As(III), Sb(III), Bi(III) oksidlari va gidroksidlarida kislota-asoslik va oksidlovchi-qaytaruvchilik xossalari qanday o'zgaradi? Javobingizni tegishli reaksiyalar bilan asoslang.

36. Quyidagi moddalarning gidrolizlanish reaksiya tenglamalarini yozing. PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $Bi(NO_3)_3$. Bir xil konsentratsiyali qaysi modda eritmasida pH eng kichik bo'ladi?

37. Quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tugallab, tenglashtiring:

a) $P + NaCl + NaOH \rightarrow$

b) $BiCl_3 + KOH + KClO \rightarrow$

d) $H_3PO_4 + [Ag(NO_3)_2]Cl + H_2O \rightarrow$

e) $Bi_2O_5 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow$

f) $Bi_2S_3 + HNO_3 \rightarrow Bi_2(SO_4)_3 + NO_2 + ...$

g) $H_3PO_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow$

h) $As + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_4 + ...$

38. 20 ml 60% li nitrat kislota ($p = 1,4$ g/sm^3) bilan necha g mishak (III) oksidi arsenat kislotagacha oksidlansa bo'ladi? Bunda nitrat kislota NO ga qaytariladi.

39. Fosfor, mishak va vismutning qanday birikmalari tibbiyotda ishlatiladi?

28-bob. 16-GURUH ELEMENTLARI

16-guruh elementlarini kislorod, oltingugurt, selen, tellur va polloniy tashkil etadi. Kislorod, oltingugurt, selen, tellur metallmaslar va polloniy metall. Bu guruh elementlarining umumiy nomi " xalkogenlar" bo'lib yunonchada " ruda hosil qiluvchilar" degan ma'no beradi. Bunday nomlanish bu elementlarning tabiatda uchrashiga ham mos keladi.

Bu elementlar tashqi qavatida elektronlar soni oltita. Ularning eng muhim kattaliklari 28.1-jadvalda keltirilgan. Kisloroddan polloniyga qarab ionlanish energiyasi kamayadi, atomlar o'lchami va metall xossalari ortadi. Vodorodli birikmalarda hamma elementlarning oksidlanish darajasi -2.

16-guruh elementlarining eng asosiy kattaliklari

28.1-jadval

Asosiy kattaliklar	0	S	Se	Te	Po
Atom massasi	15,999	32,064	78,96	127,60	[210]
Elektron formulasi	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
Atom radusi,E^{2-}nm	0,136	0,182	0,0,193	0,211	-
Suyuql. harorati,°C	-218,8	119,3*	217*	452	254
Qayn. harorati,°C	-183,0	444,6	685	1087	962
Ionlanish energiyasi,eV $E \rightarrow E^+$	13,618	10,36	9,752	9,01	8,43
Yer po'stlog'idagi miqdori %	47,2	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-14}$

Bu elementlar ichida kislorod eng ko'p tarqalgan element hisoblanadi. Kislorod -2 va +2 oksidlanish darajasini namoyon etsa, oltingugurt o'zgaruvchan oksidlanish darajasiga ega. Kislorod uchun koordinatsion son 3,4 uchrasa, oltingugurt va selen uchun 3,4,6 va tellur uchun esa 6 va 8 koordinatsion son ko'proq uchraydi. Tirik organizmdagi biomolekulalar tarkibida kislorod, oltingugurt va selen uchun -2 oksidlanish darajasi bo'lgan birikmalar ko'p.

Bu elementlarning vodorodli birikmalari , suvdan tashqari badbo'y hidli gazlar hisoblanib, tellurga qarab birikmalarning kislotali xossalari kuchayadi.

Shu yo'nalishda birikmalarning barqarorligi kamayib, qaytaruvchilik xossalari ortib boradi. Kisloroddan tashqari bu elementlar ikki xil kislotali oksidlar: RO_2 va RO_3 hosil qiladi. Ularga H_2RO_3 va H_2RO_4

kislotalar mos keladi. H_2RO_3 kislotalar ham oksidlovchi va ham qaytaruvchi bo'lgan holda, H_2RO_4 kislotalar anchagina barqaror oksidlovchilardir.

28.1. Kislorod va uning xossalari

Yer po'stlog'ida keng tarqalgan. Yer po'stlog'i tarkibining 49,4 % ni kislorod tashkil etadi. U suvni, minerallar, tog' jinslari, o'simlik va tirik organizm tarkibiga kiradi. Kislorod hayot uchun zarur bo'lgan – oqsillar, uglevodlar, yog'lar, nuklein kislotalar va boshqalar tarkibida bor.

Hayotiy muhim jarayonlar nafas olish, aminokislotalar, yog'lar, uglevodlarning oksidlanishi, chirish va boshqalar kislorod ishtirokida amalga oshadi.Tinch holatda odam bir soatda 0,5 m^3 havo oladi.

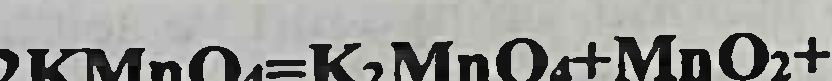
Havoning tarkibi hajm jihatidan 20,9% (massa jihatidan 23,2%) kisloroddan tashkil topgan. Havo tarkibida hajm jihatdan 78,2% (massa jihatdan 75,5%) azot hamda qolgan 1% hajm inert gazlar va boshqa gazlardan (CO_2,H_2O) tashkil topgan. Kislorod elementi tabiatda uch xil izotopdan tashkil topgan: $_8{}^{16}O$ (99,769%), $_8{}^{17}O$ (0,037%), $_8{}^{18}O$ (0,204%).

Olinishi. Kislorodning qaynash harorati (-183°C), azotnikidan (-195°C) yuqori bo'lgani uchun kislorod oson suyuqlikka aylanadi va birinchi bo'lib azot haydaladi. Bu jarayonda ham kislorod ham azot olinadi. Sanoat miqyosida kislorod ana shu usulda olinadi.

Birinchi marta kislorod K.Sheele tomonidan, so'ngra ingliz J. Pristli 1774-yilda simob oksididan olgan. Havo tarkibida kuislorod borligini A. Lavuazye aniqlagan va bu gazni kislorod deb nomlagan.

Laboratoriyada va sanoatda kislorod ishqorlarning eritmalarini elektroliz qilib olinadi.

Toza kislorod olish uchun laboratoriyada kaliy permanganat qizdiriladi:

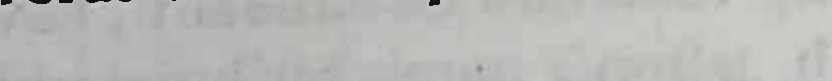


$$2KMnO_4=K_2MnO_4+MnO_2+O_2$$

Bertole tuzini qizdirilganda parchalanishida ham kislorod olinadi:

$$2KClO_3=2KCl+3O_2$$

Nitratlarning harorat ta'sirida parchalanishida ham kislorod hosil bo'ladi:



$$2NaNO_3=2NaNO_2+O_2$$

Laboratoriyada MnO_2 ni qizdirish paytida ham kislorod olinadi:

$$4MnO_2 \xrightarrow{t} 2Mn_2O_3 + O_2\uparrow$$

Kislotali sharoitda kaliy permanganatga vodorod peroksidi ta'sir ettirilganda ham kislorod hosil bo'ladi:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

Fizik xossalari. Odatdagi sharoitda kislorod rangsiz, mazasiz va hidsiz gaz moddadir. Qaynash harorati -183 °C. 100 ml suvda 31 ml kislorod eriydi.

Kimyoviy xossalari. Kislorod oltin, platina, galogenlar va inert gazlar bilan birikmaydi. Hamma qolgan elementlar bilan ta'sirlashib, ularni oksidlaydi:

$$2K + O_2 = KO_2$$
$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$
$$2NO + O_2 = 2NO_2$$
$$C + O_2 = CO_2$$
$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$
$$P_4 + 5O_2 = 2P_2O_5$$
$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$
$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

Kislorod faqat ftor bilan ta'sirlanishda qaytaruvchi, qolgan hamma holatlarda u oksidlovchidir. Ko'p moddalar kislorodda yonadi. Yonish atrof-muhitga yorug'lik va issiqlik chiqishi bilan boradi. Toza kislorod ishtirokida yonish yanada shiddatli boradi.

Kislorod ikki atomli molekula hosil qiladi. Kislorod molekulasini tuzlishi quyidagicha tushuntiriladi:

:O⁝⁝⁝O: :Ȯ ═ Ȯ:

Uchta nuqta bog'lovchi orbitallardagi ikkita elektronni va bo'shashtiruvchi orbitallardagi bir elektronni ko'rsatadi. Ikkinchi formuladagi birgina nuqtalar bo'shashtiruvchi orbitallardagi elektronga tegishli. Kislorod molekulalari orasidagi bog'lar karrali bo'lgani uchin O-O orasidagi bog' 0,1207 nm. Shuning uchun molekula anchagina barqaror. Uning dissotsilanish energiyasi 494 kJ/mol. Kislorod molekulasining atomlarga parchalanishi 2000 °C da sezilarli boradi.

Kislorodning -2 o.d. birikmalari. Bunday birikmalar H_2O, oksidlar hisoblanadi. Oksidlarning turlari, ularning xossalari anorganik moddalarning sinflanishida ko'rib chiqilgan edi.

Kislorodning -1 o.d. birikmalari. H_2O_2, Na_2O_2 kabi birikmalarda O^{-1} o.d. ga ega. KO_2 (K,Na,Cs) ga o'xshash peroksidlarda O_2^{-1} ning o.d. -1 hisoblanadi.

Kislorodning +2 o.d. birikmalari. Bunday birikmalar qatoriga OF_2 kiradi. **OF_2** molekulasi burchakli tuzilishga ega. Juda kuchli oksidlovchi, och sariq rangli gaz modda. U ftorni ishqorlar bilan ta'siridan olinadi:

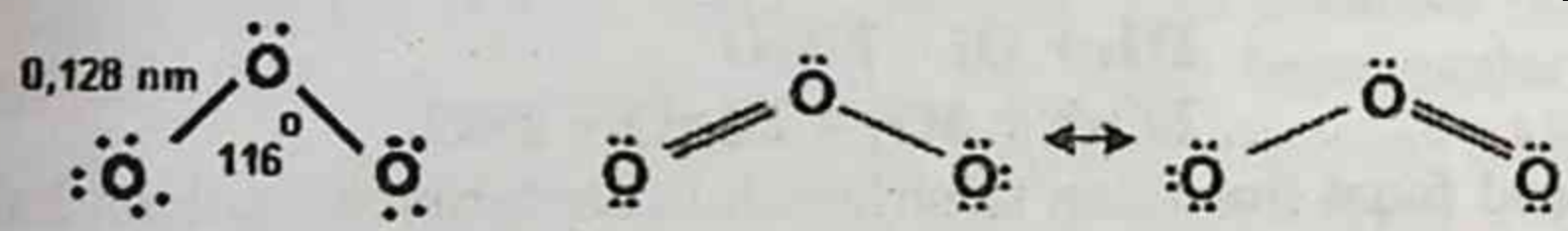
$$2F_2+2NaOH=OF_2+2NaF+H_2O$$

O_2F_2 dioksiftorid. Qizil rangli oson uchuvchan suyuqlik. Suyuq havoda oddiy moddalarning elektr razrayadi ostida ta'sirlanishidan hosil bo'ladi. O_2F_2 ning tuzlishi H_2O_2 ga o'xshab ketadi.

Kislorodning +4 o.d. birikmalari. Bunday birikmalar sifatida uning allotropik shakl o'zgarishi ozon olinishi mumkin. Ozonga agar quyidagicha qaralsa $O^{+4}O_2^{-2}$.

Ozon. Ozonni 1785-yil Van-Marum kuzatgan. 1840-yil Jenbey uni yangi element deb hisoblagan. Toza ozon 1922-yil nemis kimyogari Razenfold va Jvab tomonidan olingan.

Ozon havo rangli, o'ziga xos hidi bor gaz bo'lib zaharli modda. Suyuql. harorati - 251,5°C. Qaynash harorati -112°C va zichligi $\delta = 1,62$



28.1-rasm. Ozonning burchakli tuzilishi va uning rezonans strukturasi.

Markaziy atom sp^2 gibridlangan hamda chap yoki o'ng tarafdan σ va π bog' bilan bog'langan (28.1-rasm). U ikki xil rezonans strukturaga ega.

Atmosfera sharoitida elektr razryadlari ta'sirida hosil bo'ladi. Yer atrofida ozon qatlamini hosil qiladi:

$3O_2 = 2O_3 + 92,0$ **kJ** endotermik parchalanish.

$[O_2{*}O] + 2e^- = O_2 + O^{2-}$

Odatda atomar kislorod hosil bo'ladigan jarayonlarda ozon hosil bo'ladi. Suvga ftorning ta'sir etishi, peroksidlarning parchalanishi, suvga radiatsiya ta'sir ettirilganda hamda fotokimyoviy jarayonlarda ozon hosil bo'ladi.

Ozonatorlarda kislorodga elektr razryadi ta'sir ettirilganda ham ozon olinadi.

Odatdagi sharoitda kislorod ta'sirlashmaydigan metallarni oksidlaydi (**Hg, Ag**):

$$Hg + O_3 = HgO + O_2$$
$$2Ag + O_3 = Ag_2O + O_2$$

Qo'rg'oshin sulfid ham O_3 ta'sirida oson oksidlanadi. Ozon maxsus asboblar ozonator yordamida olinadi.

$$PbS + 4O_3 = PbSO_4 + 4O_2$$

Kaliy yodid ham ozon ishtirokida kislotali muhitda oson oksidlanadi:

$$2KI + O_3 + H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + O_2 + H_2O$$

Kaliyga ozon ta'sir ettirilganda odatda qizil rangli kaliy ozonid hosil bo'ladi:

$$K + O_3 = KO_3$$

Ozon ko'p konsentratsiyada 10^{-4} mg/l odam organizmiga yomon ta'sir qiladi. Undan suvni sterillash uchun ishlatiladi, chunki u bakteriyalarni o'ldiradi. Ozonning organik moddalarga oksidlovchilik ta'siri erkin radikallar hosil bo'lishiga asoslangan:

$$RH + O_3 = RO_2^{\cdot} + OH^{\cdot}$$

Radikallar hosil bo'lishi lipidlar, oqsilar, DNK tarkibida zanjir reaksiyalariga olib kelib, hujayralarning halok bo'lishiga olib keladi.

28.2. Oltingugurt

Oltingugurt (Sulfur). Tabiatda erkin holda uchraydi. Oltingugurtning Italiya, AQSH, Yaponiya, Rossiyada katta konlari bor.

FeS – temir kolchedani; **ZnS** – rux aldamasi; **PbS** – qo'rg'oshin yaltirog'i; **Bi_2S_3** – vismut yaltirog'i; **$CaSO_4 \cdot 2H_2O$** – gips; **$BaSO_4$**; **$MgSO_4 \cdot 7H_2O$**; **$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$** glauber tuzi ko'rinishida birikmalar holida uchraydi. Oltingugurt neft, toshko'mir, o'simlik va hayvonlar tarkibida bo'ladi.

Oltingugurtning bir qancha allotropik shakl o'zgarishlari bor. Odatdagi sharoitda mo'rt sariq rangli kristallar hosil qilib, 112,8°C da suyuqlanadi, δ=2,07 g/sm^3. Suvda erimaydi, lekin CS_2, benzolda eriydi.

Rombik oltingugurt. 95,6°C dan past haroratda barqaror. U oktaedrik romb holida kristallanadi.

Monoklinik yoki prizmatik oltingugurt. 95,6°C dan yuqori haroratda uzun ignasimon kristallar holida bo'ladi.

119°C da oltingugurt suyuqlanadi. 160°Cda jigarrangga kiradi, 250°C dan oshganda uning qovushqoqligi kamayadi. 400°C da harakatchan, 446,6°C da qaynaydi.

Agar oltingugurt kuchli qizdirib, keyin birdan sovutilsa, idishning tubida jigar-sariq yumshoq oltingugurt hosil bo'ladi, u kauchukka

o'xshab cho'ziladi. Shunday oltingugurt plastik oltingugurt deyiladi. Plastik oltingugurtning amorf shakl o'zgarishi hisoblanadi.

Oltingugurt past haroratda S_8 holida bo'ladi. Harorat oshirilsa uning molekular massasi kamayadi. Oltingugurt bug'larida S_8, S_6,(500°C), 1000°C da S_2 va 2000°C da S holida bo'ladi.

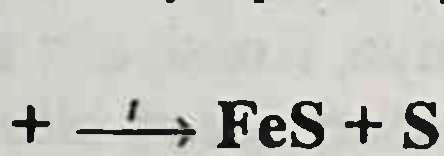
S_8 molekulasi "toj" shakliga o'xshash ko'rinishda bo'ladi (28.2-rasm):

28.2-rasm. Oltingugurt atomlarining tojsimon struktura hosil qilishi.

Tabiiy izotopda massa sonlari: $_{16}^{32}S$ (95,02%), $_{16}^{33}S$ (0,75%), $_{16}^{34}S$ (0,02%).

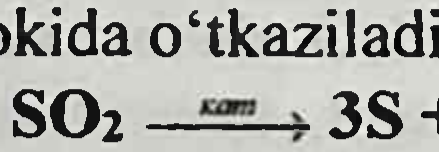
Olinish usullari. Amerikada Frank usuli qo'llaniladi. 170°C qizdirilgan suvni nay orqali oltingugurtga beriladi. Oltingugurtga tekkan issiq suv uni suyuqlantiradi va siqilgan havo bilan yer yuzasiga chiqaziladi.

Oltingugurt rudalarida yoqib, qizdirib ajratiladi. Olingan oltingugurt haydaladi.



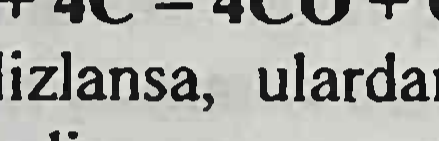
$$FeAsS_2 + \xrightarrow{t} FeS + S + As$$

Oltingugurtni gazlardan olish uchun H_2S va SO_2 ni yuqori haroratda katalizator ishtirokida o'tkaziladi.



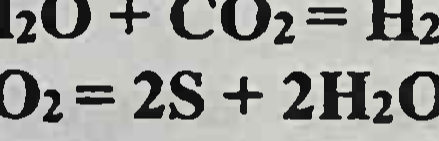
$$2H_2S + SO_2 \xrightarrow{kat} 3S + 2H_2O$$

Oltingugurt sulfatlarga uglerod ta'sir ettirilganda ham hosil bo'ladi:

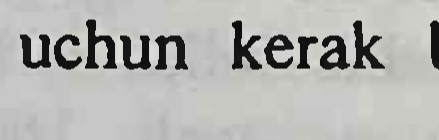


$$CaSO_4 + 4C = 4CO + CaS$$

Agar sulfidlar gidrolizlansa, ulardan H_2S olinib, so'ngra ularni yonishidan oltingugurt olinadi:

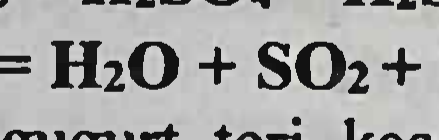


$$CaS + H_2O + CO_2 = H_2S + CaCO_3$$

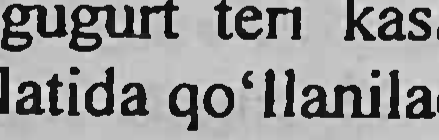


$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$

Tibbiyot maqsadlari uchun kerak bo'ladigan oltingugurt natriy tiosulfatdan olinadi:



$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_3 + Na_2SO_4$$



$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S\downarrow$$

5, 10, 20 % li oltingugurt teri kasalliklarida (psoriaz, qichima) surtma va sepma dorilar holatida qo'llaniladi.

Oltingugurtdan CS_2, qora porox, gugurt, oltingugurtli bo'yoqlar, iprit, sulfat kislota va boshqalar olinadi.

Kimyoviy xossalari. Kuchli oksidlovchilar bilan, o'zining elektronlarini berib qaytaruvchanlik xossasini namoyon qiladi.

$$S + O_2 = SO_2 \quad S + 3F_2 = SF_6$$

$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2HOH$$

Qaytaruvchilar bilan oltingugurt oksidlovchi bo'ladi:

$$Zn + S = ZnS; \quad 3S + 6KOH = K_2SO_3 + 2K_2S + 3H_20$$

$$H_2 + S = H_2S; \quad Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Oltingugurt azot bilan bir necha xil birikmalar hosil qiladi: S_4N_4, $S_{15}N_2$, $S_{16}N_2$. Oltingugurt tetranitrid- sariq kristall modda,+178°C da suyuqlanadi. U qizdirilganda portlaydi:

$$S_4N_4 = 4S + 2N_2$$

U suyuq holatdagi oltingugurt va ammiak ta'siridan hosil bo'ladi:

$$10S + 16\,NH_3 = S_4N_4 + 6(NH_4)_2S$$

Oltingugurt vodorodli birikmalari. H_2S va H_2S_2 erkin holda juda beqaror, tuzlari ma'lum **MeS** va MeS_2.

H_2S – rangsiz, zaharli gaz, hidi yoqimsiz, palag'da tuxum hidi keladi. Qaynash harorati-60,3°C, suyuql. harorati -85,5°C.

Yuqori haroratda parchalanadi: $H_2S = H_2 + S$

Suvda yaxshi eriydi. 3 hajm suvda 1 hajm vodorod sulfid eriydi. Kuchsiz ikki asosli kislota ($K_1=6\cdot10^{-8}$; $K_2=10^{-14}$).

$$H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-$$

$$HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-}$$

Sulfid kislotaning tuzlari sulfidlar deyiladi. Tarkibida Na^+, K^+, NH_4^+ ionlari tutgan sulfidlar suvda eriydi. Og'ir metallarning sulfidlari suvda erimaydi.

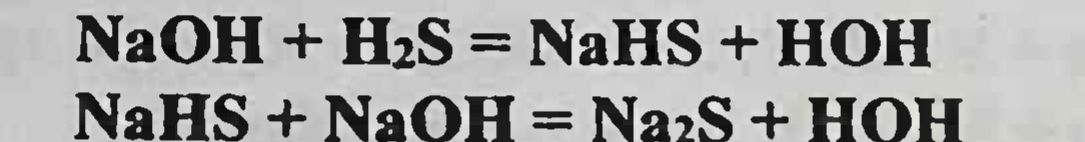
Sulfid kislotaning tuzlari-sulfidlar suvda erimaydi. Ishqoriy metallar tuzlari va ammoniy sulfid eriydi. Sulfidlarning xarakterli xossalaridan biri ularning rangli bo'lishidir. Ishqoriy va ishqoriy-yer metallari tuzlari rangsiz, og'ir metall tuzlari har xil rangga bo'yalgan. **FeS, CoS, NiS,** Ag_2S, **PbS,** Bi_2S_3 tuzlari qo'ng'ir-qora rangli, **ZnS** va **CaS** oq rangli, **CdS, SnS,** As_2S_3 sariq rangli, **MnS** teri rangli, Sb_2S_3 jigarrangli bo'ladi.

Bundan analitik kimyoda qo'llaniladi, ya'ni kationlar shu asosda bir-biridan ajratiladi. Issiqqa nisbatan sulfidlar beqaror, qizdirilganda ular erkin oltingugurt hosil qilib parchalanadi. **CuS** (qora rangli) suvda ham suyultirilgan kislotalarda ham erimaydi. **FeS** (qora rangli) suvda erimaydi, lekin kislotalarda eriydi. **HgS** (qora) –kons. nitrat kislotada ham erimaydi. Ko'p sulfidlar kons. xlorid kislotada eriydi. **PbS, ZnS,**

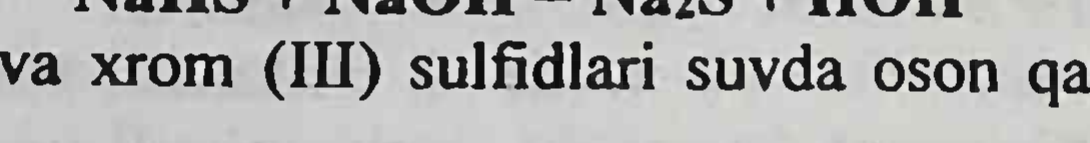
CuS bo'lsa nitrat kislotada eriydi. **HgS** zar suvida erishi aniqlangan. Sulfidlar orasida o'zgaruvchan tarkibli birikmalar ham uchraydi. Masalan, $FeS_{1,01}$ dan boshlab $FeS_{1,14}$ gacha.

Na_2S, CaS va **BaS** teridan tuklarni yo'qotish uchun ishlatiladi. **ZnS** – luminofor bo'yoqlar olishda ishlatiladi.

Sulfidlar oson gidrolizga uchraydi. Bunda nordon tuzlar hosil bo'ladi:

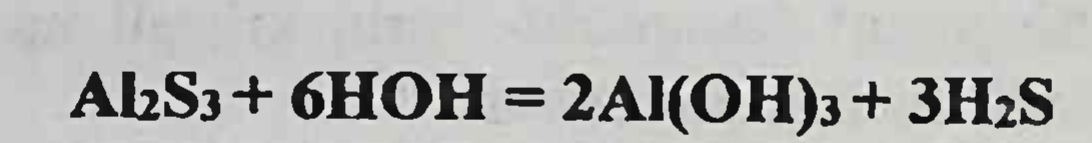


$$NaOH + H_2S = NaHS + HOH$$

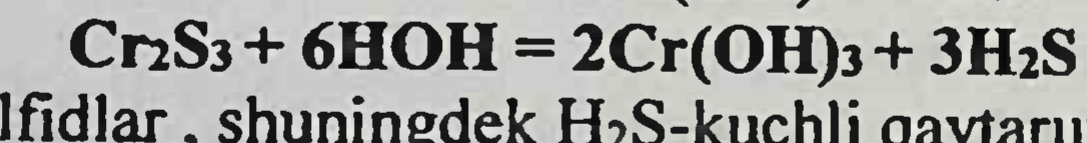


$$NaHS + NaOH = Na_2S + HOH$$

Aluminiy va xrom (III) sulfidlari suvda oson qaytmas gidrolizga uchraydi:

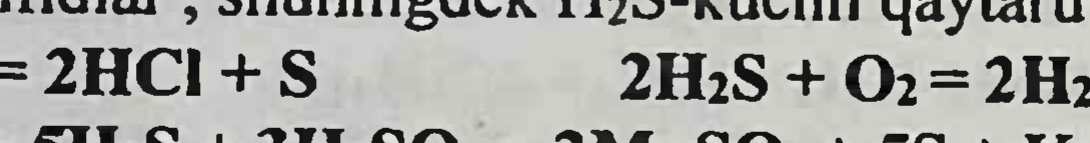


$$Al_2S_3 + 6HOH = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

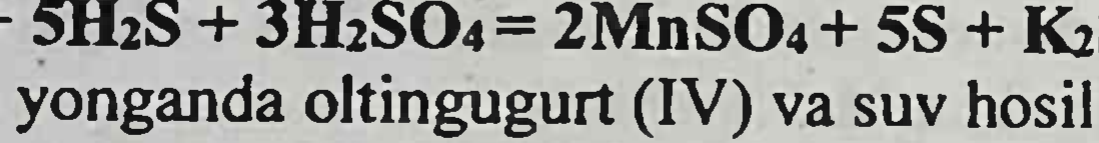


$$Cr_2S_3 + 6HOH = 2Cr(OH)_3 + 3H_2S$$

Hamma sulfidlar , shuningdek H_2S-kuchli qaytaruvchi:

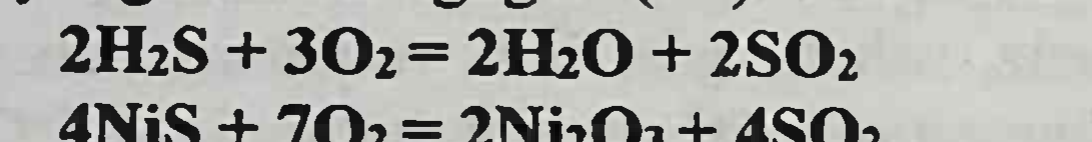


$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S \qquad 2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

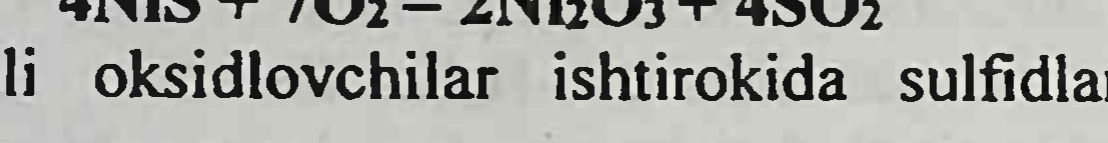


$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5S + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Quruq H_2S yonganda oltingugurt (IV) va suv hosil bo'ladi:

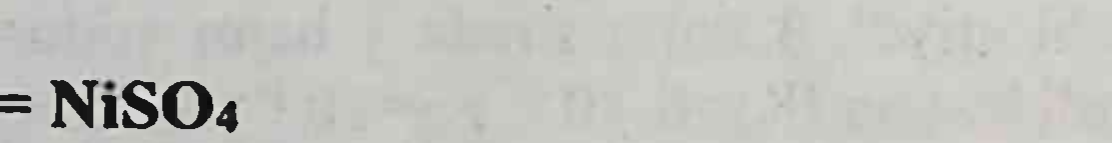


$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

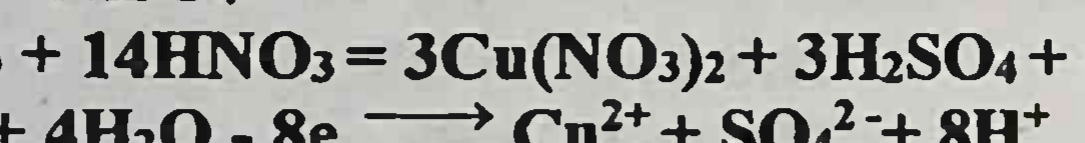


$$4NiS + 7O_2 = 2Ni_2O_3 + 4SO_2$$

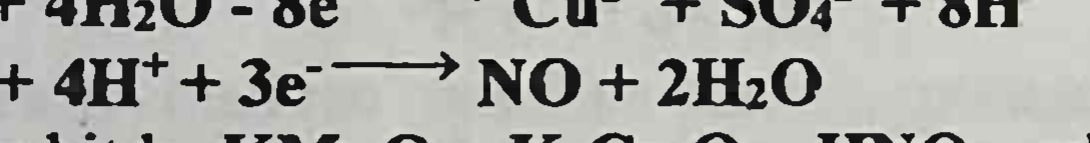
Juda kuchli oksidlovchilar ishtirokida sulfidlar sulfatlargacha oksidlanadi:



$$NiS + 2O_2 = NiSO_4$$



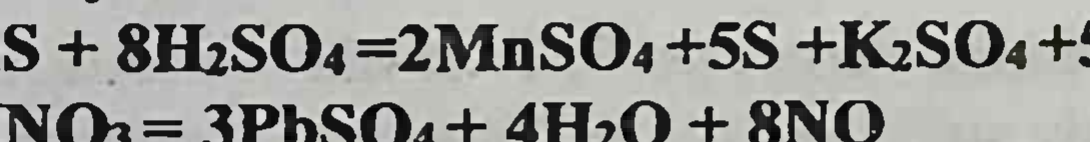
$$3CuS + 14HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3H_2SO_4 + 8NO + 4H_2O$$



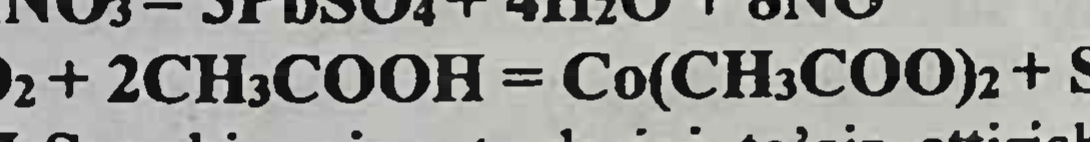
$$CuS + 4H_2O - 8e \longrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ \qquad 3$$

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O \qquad 8$$

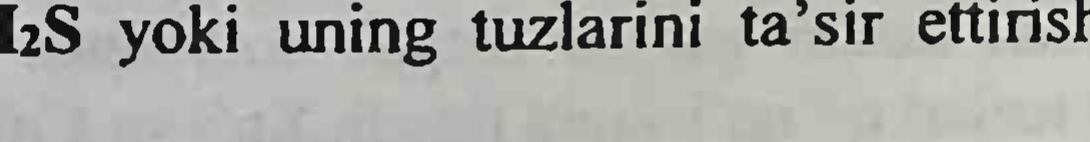
Kislotali muhitda **$KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3** sulfidlarni S^{2-} yoki SO_4^{2-} gacha oksidlaydi:



$$2KMnO_4 + 5Na_2S + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5S + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O$$

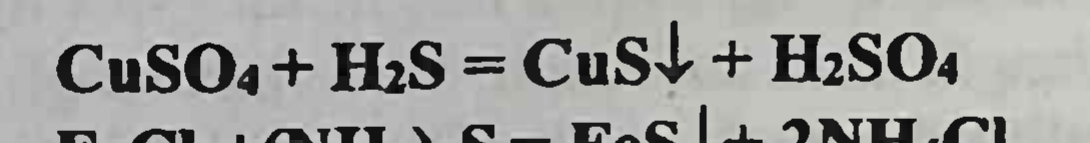


$$3PbS + 8HNO_3 = 3PbSO_4 + 4H_2O + 8NO$$

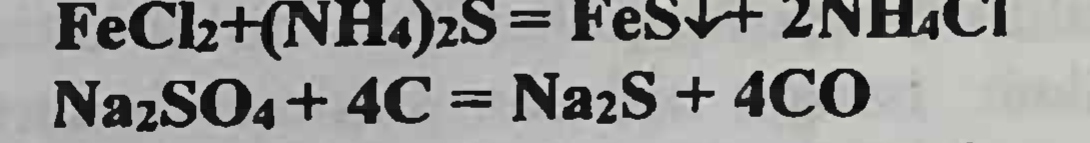


$$CoS + H_2O_2 + 2CH_3COOH = Co(CH_3COO)_2 + S + 2H_2O$$

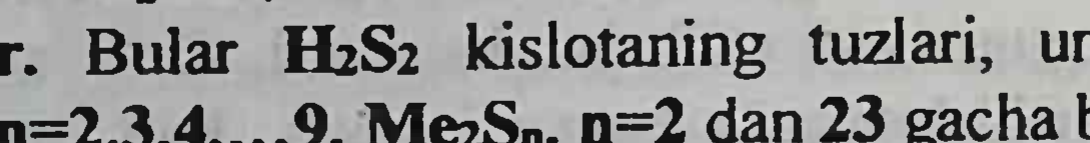
Tuzlarga **H_2S** yoki uning tuzlarini ta'sir ettirish orqali sulfidlar olinadi:



$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$$



$$FeCl_2 + (NH_4)_2S = FeS\downarrow + 2NH_4Cl$$



$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$$

Persulfidlar. Bular **H_2S_2** kislotaning tuzlari, umumiy formulasi **$(H_2S)_n$**, bu yerda **n=2,3,4,...9. Me_2S_n. n=2** dan **23** gacha bo'lishi mumkin.

Ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining persulfidlari, ammoniyli tuzlari, piritlar katta ahamiyatga ega. Persulfidlar – ham oksidlovchilar va ham qaytaruvchilardir.

$(NH_4)_2S_2$ III valentli surma va mishyakni V valentli birikmalargacha oksidlaydi va ularning tuzlarini hosil qiladi:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2 SnS_3$$

Persulfidlar disproporsiyalanish reaksiyasiga kirishadi:

$$FeS_2 = FeS + S$$

Ular ishqorlar ta'sirida ham oksidlovchi va ham qaytaruvchi bo'la oladi:

$$3Na_2S_2 + 6NaOH = Na_2SO_3 + 5Na_2S + 3H_2O$$

Ishqoriy metallarning persulfidlari sulfidlarni, gidroksidlarni va karbonatlarini qizdirib olinadi: $Na_2S + S = Na_2S_2$

$$(NH_4)_2S + nS = (NH_4)_2 S_n$$

S^{2+} - **birikmalari.** 1928-yil Gall SO oksidini tionil xlorid bug'ini Mg yoki Ag ustidan o'tkazib 80% unum bilan ajratib olgan.

$$2Ag + SOCl_2 = 2AgCl + SO$$

SO – rangsiz gaz. $T_{qayn} = -120°C$.

$$SO + 2KOH = K_2SO_2 + H_2O$$

$$H-O-S-O-H$$

sulfanil kislota deyiladi va u kuchli qaytaruvchi.

Oltingugurtning galogenli birikmalari beqaror birikmalardir.

$$2SCl_2 \longrightarrow S_2Cl_2 + Cl_2$$

SCl_2 – to'q qizil rangli suyuqlik.

S^{+4} **birikmalari.** SO_2 – rangsiz, o'ziga xos o'tkir hidga ega bo'lgan gaz modda. U –10°C da kondensatsiyalanadi, bunda rangsiz suyuqlik hosil bo'ladi.

$$SO_2 + HOH = H_2SO_3 \Leftrightarrow H^+ + HSO_3^- \Leftrightarrow H^+ + SO_3^{2-}$$

SO_2 – ham oksidlovchi, ham qaytaruvchi:

qaytaruvchi $SO_2 + Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$

oksidlovchi $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$

disproporsiyalanish $4S0_2 + 8KOH = 3K_2SO_4 + K_2S + 4H_2O$

Olinishi. Oltingugurtni kislorodda yonishida va sulfitlarga kuchli kislotalar ta'siridan hosil bo'ladi:

$$S + O_2 = SO_2$$

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2$$

Texnikada havo ishtirokida oltingugurtli rudalarni yoqib olinadi: **FeS_2, ZnS, PbS, Cu_2S**

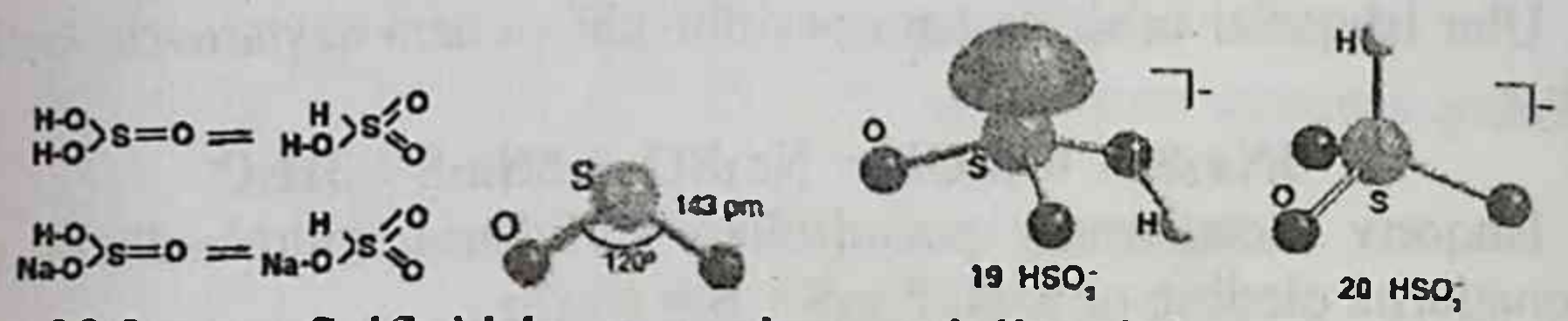
$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

SO_2 – organik bo'yoqlarni rangsizlantirish uchun ishlatiladi. Medisinada dezinfeksiyalovchi modda sifatida, sulfat kislota olish uchun ishlatiladi.

H_2SO_3 – erkin holda mavjud emas, suyultirilgan eritmalarda mavjud.

$$H_2SO_3 \Leftrightarrow H_2O + SO_2$$

2 ta tautomer holda mavjud (28.3-rasm):



28.3-rasm. Sulfit kislota va uning natriyli tuzini grafik tuzilishi.

Shuningdek SO_2, HSO_3^- ionining fazoviy tuzilishi.

$H_2SO_3 \Leftrightarrow H^+ + HSO_3^-$ $NaHSO_3$ -gidrosulfitlar

$HSO_3^- \Leftrightarrow H^+ + SO_3^{2-}$ Na_2SO_3 sulfatlar

H_2SO_3 va uning tuzlari ham oksidlovchilik, ham qaytaruvchilik xossasiga ega.

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$$
$$3H_2SO_3 + H_2Cr_2O_7 = 4H_2O + Cr_2(SO_4)_3$$
$$4FeCl_2 + H_2SO_3 + 4HCl = FeCl_3 + 3H_2O + S$$
$$2Zn + H_2SO_3 + 4HCl = 2ZnCl_2 + 3H_2O + S$$
$$2H_2S + H_2SO_3 = 3S + 3H_2O$$

Ishqoriy metallar sulfitlaridan boshqa sulfitlar suvda erimaydi. Sulfitlar gidrolizga uchraydi:

$$Na_2SO_3 + HOH \leftrightarrow NaHSO_3 + NaOH$$

Sulfitlarga kuchli kislotalar ta'sirida SO_2 hosil bo'ladi:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \leftrightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow$$

Kislotalar ta'siridan nordon tuzlar olinadi:

$$CaSO_3 + H_2SO_3 \leftrightarrow Ca(HSO_3)_2$$

Sulfitlar juda oson kompleks birikmalar hosil qiladi: $[Me(SO_3)_2]$; $Na_6[Me(SO_3)_4]$; $Na_3[Me(SO_3)_4]$; $Na_3[Me(SO_3)_2]$; $Na_5[Me(SO_3)_4]$.

Sulfitlar ishqorlarga SO_2 ta'sir ettirish orqali olinadi:

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3$$
$$NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$

Ular karbonatlarga SO_2 gazini ta'sir ettirish orqali ham olinishi mumkin:

$$Na_2CO_3 + SO_2 = Na_2SO_3 + CO_2\uparrow$$

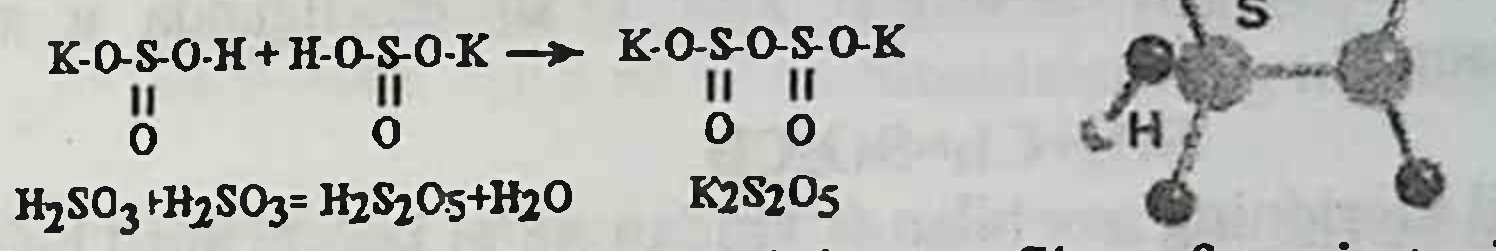
Almashinish reaksiyasi orqali:

$$Na_2SO_3 + CdCl_2 = 2NaCl + CdSO_3$$

Pirosulfit kislotasining tuzlari. Agar sulfit kislotasidan suv tortib olinsa pirosulfitlat hosil bo'ladi:

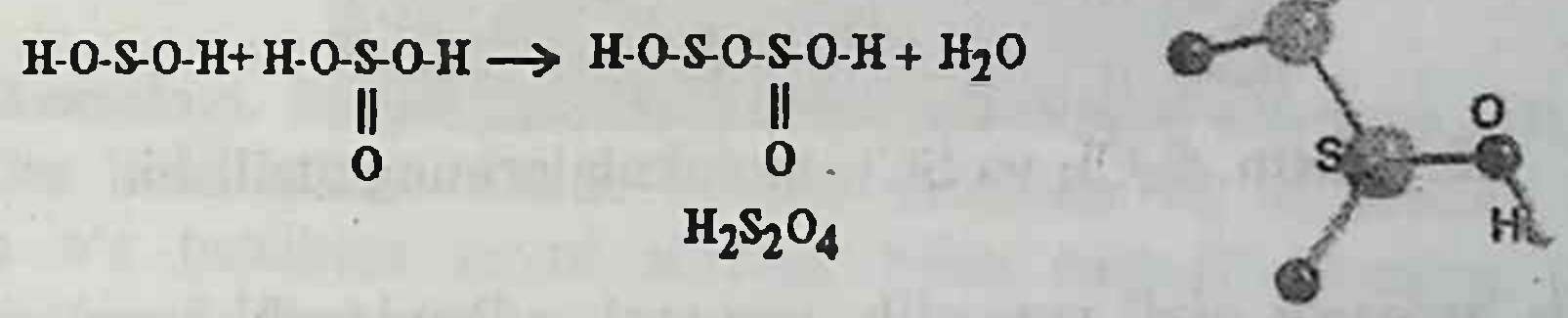
$$2H_2SO_3 = H_2S_2O_5 + H_2O$$

$H_2S_2O_5$ tarkibli kislota erkin holda mavjud emas, lekin uning tuzlari bor(28.4-rasm). Pirosulfatrlar gidrosulfitlardan suvni tortib olish orqali olinadi:



28.4-rasm. Pirosulfit kislotasining grafik va fazoviy tuzilishi.

Tion kislotalar– $H_2S_2O_4$. Sulfanil va sulfit kislotalarining o'zaro ta'siridan tion kislotalari, masalan, dition kislotasi hosil bo'ladi (28.5-rasm):

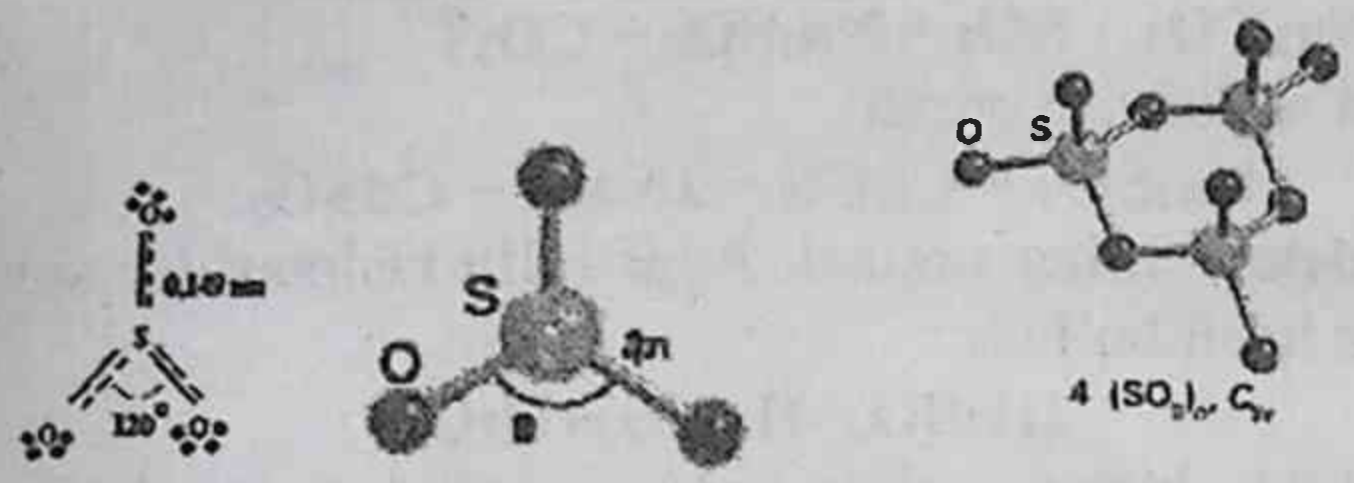


28.5-rasm. Dition kislotasining grafik tuzilshi va fazoviy strukturasi.

Dition ($H_2S_2O_4$) kislota ham erkin holda olinmagan, lekin tuzlar holida uchraydi: $Na_2S_2O_4$–natriy ditionat.

S^{+6} birikmalari. Bunday o.d ga ega bo'lgan birikmalar SO_3, SF_6, SO_2Cl_2 va sulfatlar kiradi. SO_3 bug'lari yig'ilganda suyuq holdagi uchuvchan modda olinadi (qayn. harorati 44,8°C). Bu birikma trimerlardan (28.6-rasm) tashkil topgan $(SO_3)_3$.

Agar suyuqlik sovitilsa 16,8 °C larda qotib tiniq massa hosil qiladi. U muzga o'xshash va asbestsimon polimer tuzilishiga ega bo'lgan birikma hosil qiladi.



28.6-rasm. SO_3 molekulalari monomer va trimer holatidagi tuzilshi.

Sulfat angidrid suvda eriganida sulfat kislota hosil bo'ladi:

$$SO_3+H_2O=H_2SO_4$$

Oltingugurtning galogenli birikmalari. Sulfid angidridga katalizator ishtirokida to'g'ridan-to'g'ri xlor ta'sir ettirilganda u sulfuril xloridga aylanadi:

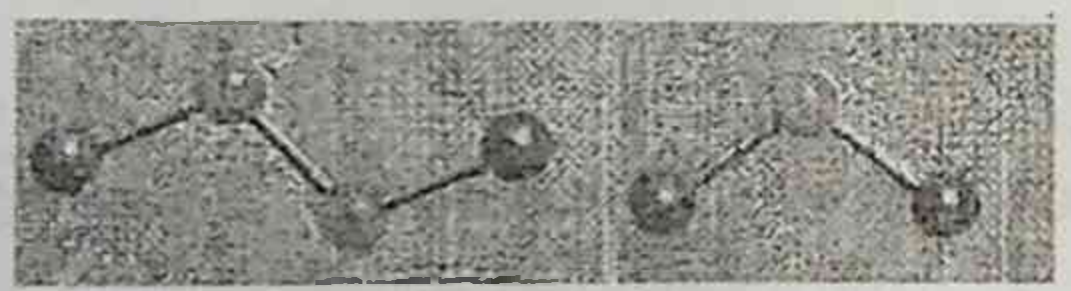
$$SO_2+Cl_2=SO_2Cl_2$$

Sulfuril xloridning suv bilan ta'siridan sulfat kislota hosil bo'ladi:

$$SO_2Cl_2+2H_2O= H_2SO_4+2HCl$$

Oltingugurt dixlorid - S_2Cl_2 qizil rangli suyuqlik (suyuql. harorati - 80°C, qayn. harorati +59 °C).Qovoq rangli yoqimsiz hidga ega. S_2Cl_2 o'zida oltingugurtni eritadi va u kauchukni vulkanlashda ishlatiladi (28.7-rasm). Oltingugurt ustidan quruq xlor o'tkazish orqali olinadi:

$$2S+Cl_2= S_2Cl_2$$



28.7-rasm. S_2Cl_2 va SCl_2 molekulalarining tuzilishi.

SCl_2 barqaror qizil suyuqlik, rezinani vulkanlovchi agent sifatida qo'llaniladi. Uning molekulasidagi oltingugurt atomlari polimer molekulalarini bog'laydi.

Bundan tashqari oltingugurt tetraxlorid ham bor (SCl_4). Suyuq modda, uning suyuql. harorati -30 °C gat eng.

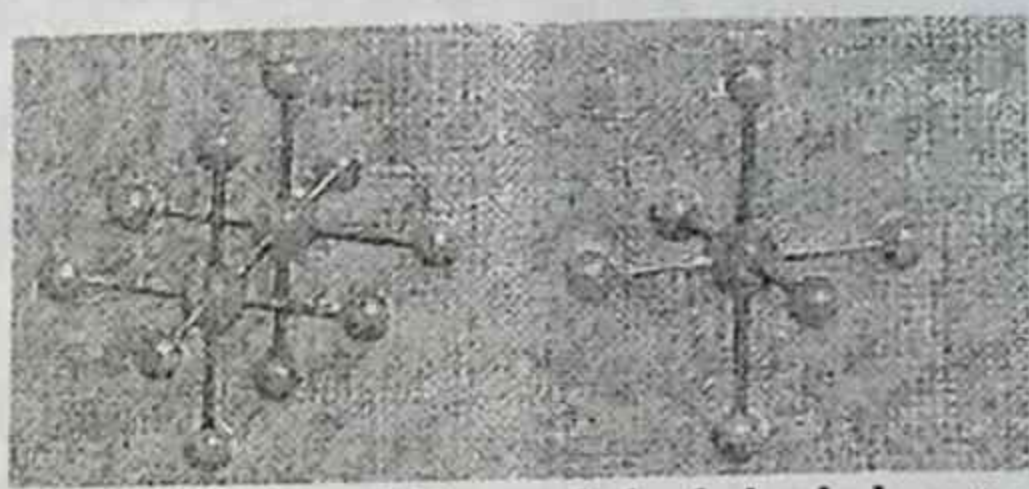
Oltingugurtning ftorli birikmalaridan S_2F_2 rangsiz gaz modda. -35 °C da suyuqlikka aylanadi (28.8-rasm).

28.8-rasm. S_2F_2 va SF_4 molekulalarining tuzilishi.

Oltingugurt tetra ftorid - SF_4 rangsiz gaz bo'lib, -40,4 °C da suyuqlikka o'tadi (28.8-rasm).SCl_2 ga natriy ftoridi ta'siridan olinadi:

$$3SCl_2+4NaF= SF_4+S_2Cl_2+4NaCl$$

Oltingugurtning brom bilan faqat birgina birikmasi oltingugurt monobromidi (S_2Br_2) mavjud. S_2Br_2 qo'ng'ir rangli suyuqlik -46 °C da qotadi.



28.9-rasm. S_2F_{10} va SF_6 molekulalarining tuzilishi.

SF_6-rangsiz gaz, u bosim ostida -50,5 °C da suyuqlikka aylanadi (28.9-rasm). U kislorodda ham vodorodda ham yonmaydi va unga suv ta'sir etmaydi. SF_6 kimyoviy jihatdan juda inert. Buning sababi markaziy atomning koordinatsion to'yinganligi va SF_6 ning ionlanish energiyasi qiymati juda yuqoriligi bilan tushuntiriladi. Oltingugurtni bevosita ftor bilan ta'siridan hosil bo'ladi:

$$S+3F_2=SF_6$$

28.3. Sulfat kislotasi va uning xossalari

Xossalari. Suvsiz H_2SO_4 rangsiz moysimon suyuqlik, 10,3 °C da kristallar hosil qiladi. Kons. kislota tarkibida 98 % kislota bor. Bu kislota o'z tarkibiga suvni shiddat bilan tortadi, shuning uchun u qurutuvchi sifatida keng qo'llaniladi.

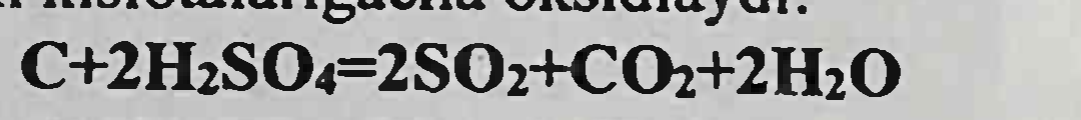
Olinishi. Sulfat kislota ikki xil usulda nitroza va kontakt usulda olinadi. Sulfat kislota olishda asosiy xomashyo pirit (FeS_2), metall sulfidlari, oltingugurt hisoblanadi. Bu moddalarning yonishi natijasida SO_2 hosil bo'ladi. Agar SO_2 ni SO_3 ga aylantirishda azot oksidlari (NO_2) ishlatilsa, sulfat kislota olishning bu usuli nitroza usuli deyiladi:

$$SO_2+NO_2+H_2O = H_2SO_4+NO$$

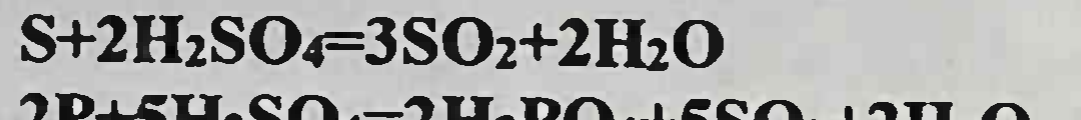
Hosil bo'lgan oksidning kislorod bilan ta'siridan yana NO_2 hosil bo'ladi. SO_3 sulfat kislota eritmasiga yuttirilib, dastlab oleum ($H_2SO_4 \cdot SO_3$) keyin kerakli konsentratsiyali sulfat kislota olinadi. Odatda nitroza usulda olingan sulfat kislota konsentratsiyasi 80 % gacha bo'lib, asosan mineral o'g'itlar olish uchun sarflanadi.

Hozirgi paytda ko'proq kontakt usuli ishlatiladi. Bu usulda katalizator sifatida V_2O_5 yoki Pt qo'llaniladi. Bu usulda reaksion aralashmadan fosfor, mishak birikmalari va boshqa katalizatorni zaharlaydigan moddalardan tozalash shart hisoblanadi. Aralashmada kislorod miqdorining ortirilishi va jarayonni 450 °C da olib borish orqali reaksiya unumi 95-97 % ga yetkaziladi. Bu usulda ham hosil bo'lgan SO_3 oleumga yuttiriladi.

Xossalari. Kons. sulfat kislota juda kuchli oksidlovchidir. U ko'p qaytaruvchilarni oson oksidlaydi. Ayniqsa metallmaslarni yuqori oksidlarigacha yoki kislotalarigacha oksidlaydi:

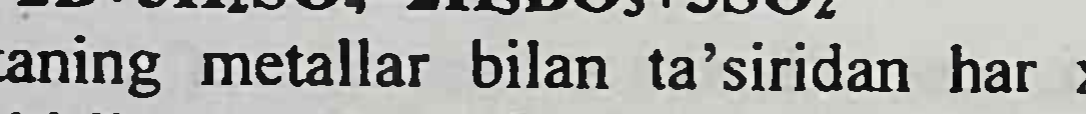


$$C+2H_2SO_4=2SO_2+CO_2+2H_2O$$



$$S+2H_2SO_4=3SO_2+2H_2O$$

$$2P+5H_2SO_4=2H_3PO_4+5SO_2+2H_2O$$



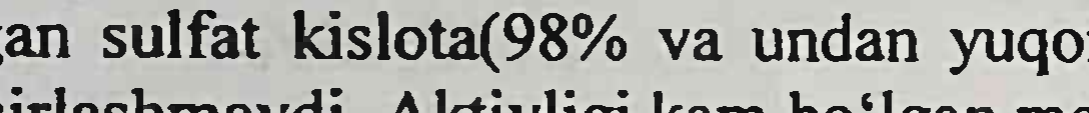
$$2B+3H_2SO_4=2H_3BO_3+3SO_2$$

Sulfat kislotaning metallar bilan ta'siridan har xil mahsulotlar hosil bo'ladi. Suyultirilgan sulfat kislota aktiv metallar (**Zn, Mg, Fe, Al**) bilan vodorod gazini hosil qiladi:

$$Zn+H_2SO_4=ZnSO_4+H_2$$

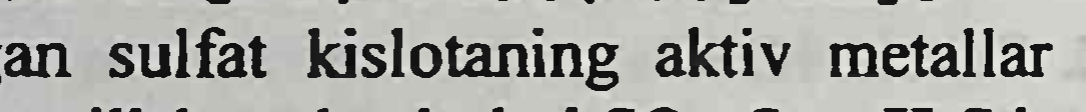
Aktivlik qatorida vodoroddan keyin turadigan metallar (**Cu, Hg, Ag Au, Pt**) suyultirilgan sulfat kislota bilan ta'sirlashmaydi.

Konsentrlangan sulfat kislota(98% va undan yuqori) **Fe, Cr, Al, Au** va **Pt** bilan ta'sirlashmaydi. Aktivligi kam bo'lgan metallar (**Cu, Hg, Ag**) bilan ta'sirlashganda SO_2 hosil bo'ladi:

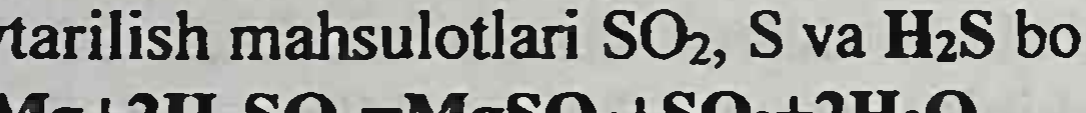


$$Cu+2H_2SO_4=CuSO_4+SO_2+2H_2O$$

Konsentrlangan sulfat kislotaning aktiv metallar (**Mg, Zn, Ca**) bilan ta'siridan qaytarilish mahsulotlari SO_2, S va H_2S bo'lishi mumkin.



$$Mg+2H_2SO_4=MgSO_4+SO_2+2H_2O$$



$$3Mg+4H_2SO_4=3MgSO_4+S+4H_2O$$

$$4Mg+5H_2SO_4=4MgSO_4+H_2S+4H_2O$$

Sulfat kislota ikki xil tuzlar: o'rta va nordon tuzlar hosil qiladi ($K_1=1*10^3$; $K_2=1,2*10^{-2}$). Sulfat kislotaning erimaydigan tuzlariga **$BaSO_4$, $PbSO_4$, $SrSO_4$** kiradi. **$CaSO_4$** yomon eriydigan tuzlardan hisoblanadi.

Sulfat kislota kimyoviy sanoatning turli mahsulotlarini olishda juda kerak. Undan foydalangan holda boshqa kislotalar (**HNO_3, H_3PO_4, CH_3COOH** va boshqalar), tuzlar, o'g'itlar, bo'yoqlar olinadi.

Sulfat kislotaning eng muhim tuzlari. Natriy sulfati- **Na_2SO_4**. Suvdagi eritmalardan **$Na_2SO_4*10H_2O$** hosil qilib kristallanadi. Shunday

tuz Glauber tuzi deyiladi. Shisha tayyorlashda, soda olishda ishlatiladi. Tibbiyotda surgi sifatida tavsiya etilgan.

Magniy sulfati – **$MgSO_4$**. Dengiz suvida uchraydi. Qon bosimini tushuruvchi modda sifatida tibbiyotda ishlatiladi.

Kalsiy sulfati - **$CaSO_4$**. Tabiatda ko'p miqdorda **$CaSO_4 \cdot 2H_2O$**- gips holatida uchraydi. 150-170 °C gacha qizdirilganda 1,5 molekula suvini yo'qotib, alebastr- **$CaSO4 \cdot O,5 \cdot H_2O$** hosil qiladi. Suv bilan qorilganda tezda yana **$CaSO_4 \cdot 2H_2O$** hosil qilib qotadi. Ana shu xossasidan foydalanib qurilishda quyma buyumlar tayyorlanadi. Jarrohlikda undan singan joylarni ushlab turish uchun doka bilan birga bog'lab qo'yiladi.

Mis kuporosi **$CuSO_4 \cdot 5H_2O$.** Ko'k kristall modda suvda eriydi. Mis va uning birikmalarini olishda, mineral bo'yoqlar tayyorlashda ishlatiladi. Qishloq xo'jaligida o'simliklarni zamburug'li kasalliklaridan himoyalashda keng qo'llaniladi.

$BaSO_4$ amalda suvda erimaydigan modda. Rentgen-kontrast modda sifatida ishlatiladi.

Kvorslar. Sulfat kislotaning qo'sh tuzlari hisoblanadi, masalan, kaliy aluminiyli achchiqtosh **$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$** yoki qisqartirilgan holatda **$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$**. Bu tuz tibbiyotda qon to'xtatuvchi modda sifatida tavsiya etilgan.

28.4. Oltingugurtning murakkab kislotalari

Tiosulfat kislota. $H_2S_2O_3$ – tiosulfat kislota deb yuritiladi. Bunday tarkibli kislota erkin holda mavjud emas. Lekin uning tuzlari – tiosulfatlar barqaror moddalardir.

Natriy tiosulfat – **$Na_2S_2O_3$** tiosulfat kislotaning tuzidir. Agar -78°C da vodorod sulfid va sulfat angidrid ta'sir ettirilsa **$H_2S_2O_3$** hosil bo'ladi:

$$H_2S+SO_3=H_2S_2O_3$$

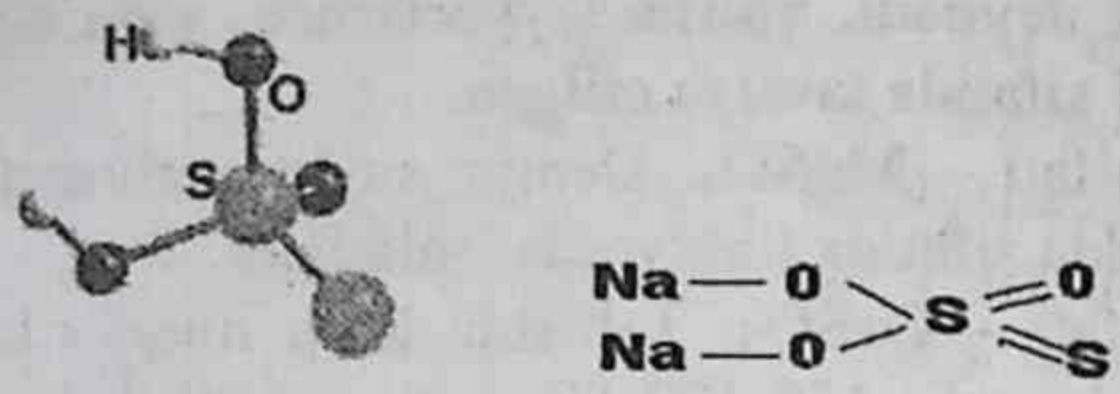
Tiosulfat kislota odatdagi sharoitda tez parchalanadi u beqaror modda:

$$H_2S_2O_3=H_2O+SO_2\uparrow+S\downarrow$$

Odatdà tiosulfatlar natriy sulfitiga oltingugurt qo'shib suyuqlantirish orqali olinadi:

$$Na_2SO_3+S=Na_2S_2O_3$$

$S_2O_3^{2-}$ ionida oltingugurtlardan birining oksidlanish darajasi -2 ga teng va uning molekulasi quyidagi tuzilishga ega:



28.10-rasm. Tiosulfat kislota va uning tuzlarini tuzilishi.

Natriy tiosulfatning xlor bilan ta'sirida sulfatlar hosil bo'ladi, shuning uchun u "antixlor" nomini olgan xlor ta'sirini yo'qotish uchun ishlatiladi:

$$Na_2S_2O_3+Cl_2+H_2O=Na_2SO_4+S+2HCl$$

Hosil bo'lgan oltingugurt xlor ta'sirida sulfat kislotagacha yoki uning tuzlarigacha oksidlanadi:

$$S+3Cl_2+4H_2O=H_2SO_4+6HCl$$

Oxirgi mahsulot tarkibi quyidagicha bo'ladi:

$$Na_2S_2O_3+4Cl_2+5H_2O= 2NaHSO_4+8HCl$$

Agar tiosulfatlarga bromli suv ta'sir ettirilsa, oltingugurt cho'kmasi hosil bo'lishi kuzatiladi:

$$Na_2S_2O_3+Br_2+H_2O=Na_2SO_4+S\downarrow+2HBr$$

Tiosulfat kislotaning tuzlari yod ta'sirida tetrationatlarga aylanadi:

$$J_2+2Na_2S_2O_3=2NaI+Na_2S_4O_6$$

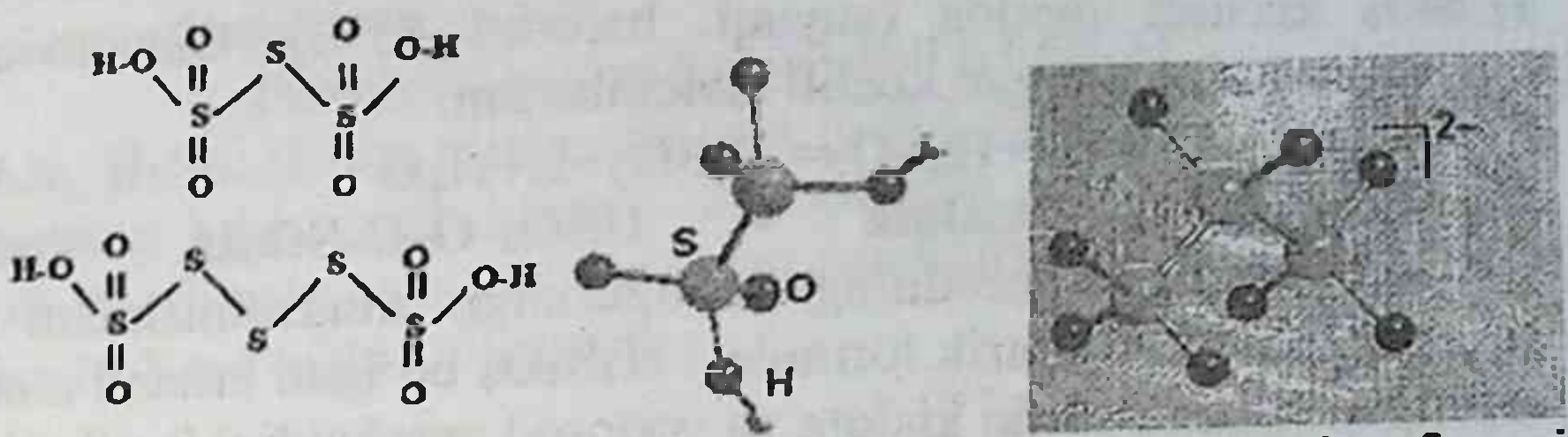
Natriy tiosulfat fotografiyada fiksaj sifatida ishlatiladi. Undan analitik kimyoda yodometrik tahlilda keng qo'llaniladi. $Na_2S_2O_3$ – galogenlar, sianidlar bilan zaharlanganda, shuningdek **As, Pb, Hg** birikmalarining ta'sirini yo'qotish uchun ishlatiladi. Bundan tashqari $Na_2S_2O_3$ allergiya va asab kasalliklarida ham tavsiya etiladi. Tiosulfatlarni sianidlar ta'sirini yo'qotishi ularning ta'sirida sianidlarning bezarar rodanidlarga aylanishidir:

$$KCN+Na_2S_2O_3= KCNS+Na_2SO_3$$

Tiosulfatlar juda oson kompleks birikmalar hosil qilish xossasiga ega:

$$AgCl\downarrow+Na_2S_2O_3= Na[AgS_2O_3]+NaCl$$

Tion kislotalar. Yuqoridagi natriy tetrationat tion kislotasining tuzidir. Umumiy formulasi $H_2S_nO_6$ bo'lgan kislotalar polition kislotalar (**n=3,4,5,6,7,20** gacha) deyiladi. $H_2S_2O_6$, dition, $H_2S_4O_6$- tetration, $H_2S_5O_6$ pentation va hokazo (28.11-rasm):



28.11-tion kislotalarning tuzilishi. Di- va trition kislotaning fazoviy tuzilishi.

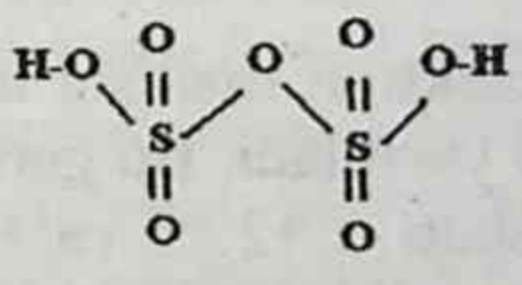
Xlorsulfon kislota HSO_3-Cl sulfat kislotaning chala xlorangidridi bo'lib, SO_3 ga **HCl** ta'sir ettirib olinadi:

$$SO_3+HCl= HSO_3Cl$$

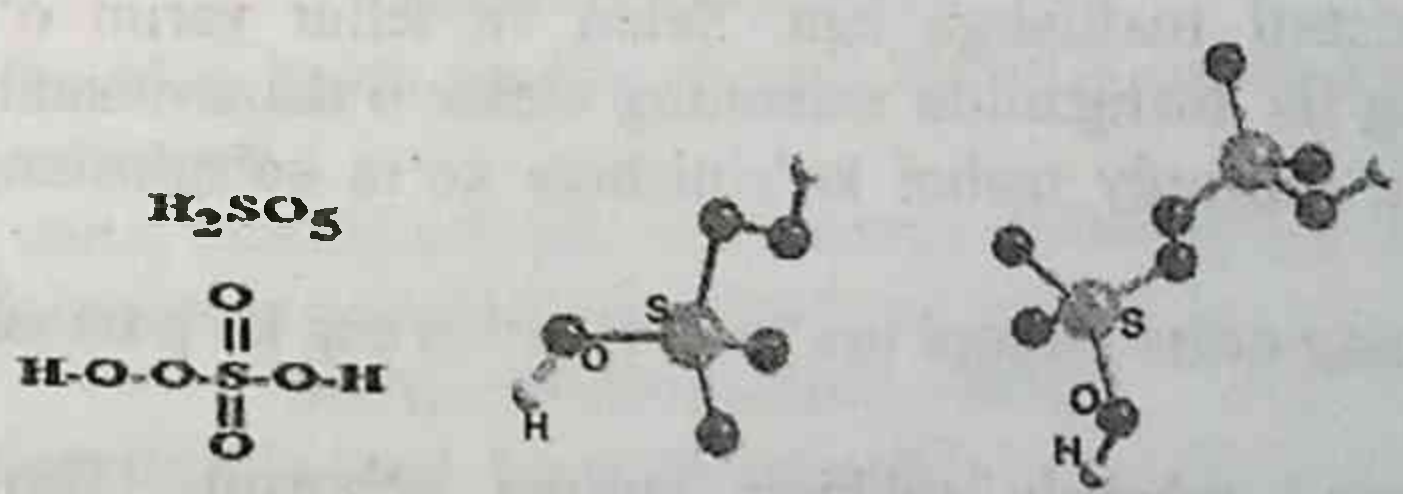
Xlorsulfon kislota oson gidrolizga uchraydi va sulfat kislotaga aylanadi:

$$HSO_3Cl+H_2O=H_2SO_4+HCl$$

Pirosulfat kislota – $H_2S_2O_7$ sulfat kislotadan suv ajralib chiqishidan hosil bo'lgan mahsulotdir: $2H_2SO_4=H_2S_2O_7+H_2O$



Monoperoksisulfat kislota – $HOOSO_3H$ vodorod peroksiddagi vodorodning bir qismi sulfoguruhga almashinganda hosil bo'lgan mahsulotdir. U quyidagicha tuzilish formulasiga ega:



28.12-rasm. Monoperoksi sulfat kislotasining grafik tuzilishi. Monoperoksi va biperoksisulfat kislotasining fazoviy strukturasi.

H_2SO_5 oltingugurt (VI) oksidining suvsiz H_2O_2 da erishidan hosil bo'ladi va Karo kislotasi ham deb yuritiladi:

$$H_2O_2+SO_3=H_2SO_5$$

H_2SO_5 kristall modda (suyuql. harorati 45°C). Oksidlovchilik xossalari yaqqol ifodalangan kuchli kislotalardan:

$$2\,KI+H_2SO_5= K_2SO_4+I_2+H_2O$$

Biperoksisulfat kislota – HSO_3-O-O-SO_3H. Vodorod peroksiddagi ikkala vodorodning sulfoguruhga almashinishidan hosil bo'lgan mahsulotdir. Empirik formulasi $H_2S_2O_8$ bo'lgan kristall modda.

Suvda eriganida sulfat kislota va vodorod peroksidini hosil qiladi:

$$H_2S_2O_8+2H_2O= 2H_2SO_4+H_2O_2$$

Biperoksisulfat kislota juda kuchli oksidlovchi hisoblanadi:

$$2KI+H_2S_2O_8= 2KHSO_4+I_2$$

Sanoat miqyosida $H_2S_2O_8$ va uning tuzlari H_2SO_4 ning 50 % li eritmalarini yoki gidrosulfatlarni gidrolizlab olinadi:

$$H_2SO_4 \leftrightarrow H^+ + HSO_4^-$$

$$K(-)\ 2H^+ +2e \rightarrow H_2^o \qquad A(+)\ 2HSO_4^- -2e \rightarrow H_2S_2O_8$$

$H_2S_2O_8$ dan vodorod peroksidi olish uchun ishlatiladi.

28.5. Selen, tellur va polloniy

Se, Te va **Po** ning elektron tuzilishi bir-biriga o'xshaydi. Bu guruhni selen guruhchasi deb yuritiladi. Bu guruhcha elementlarining atom tuzilishi oltingugurtga o'xshab -2,+2,+4 va +6 ga teng. Bu guruhdagi Po metall xossalariga ega va metall kristall panjara hosil qiladi.

Selen bo'lsa kulrang selen hosil qiladi va uni kristallari polimer tuzilishga ega. Qizil selen bo'lsa Se_8 siklik tuzlish mosdir.

Tellurning polimer shakl o'zgarishida selen atomlari o'zaro zigzagsimon bog'langan. Geksagonal holatda oq, kumushsimon metallga o'xshash kristall tuzilishga ega. Selen va tellur yarim o'tkazgichlar bo'lib, yorug'lik tushganida selenning elektr o'tkazuvchanligi minglab marta ortadi. Polloniy tashqi ko'rinishiga ko'ra qo'rg'oshinga o'xshab ketadi.

Selenning oltita izotopi ma'lum. Ulardan eng ko'p tarqalgani $_{34}^{80}Se$ (79'9%).

Tellurning tabiatda sakkizta izotopi uchraydi. Ulardan $_{52}^{130}Te$ (34,5%) ahamiyatga ega.

Kisloroddan polloniyga qarab oksidlovchilik xossasi kamayib, qaytaruvchanlik xossasi ortib boradi.

Selen suv bilan ta'sirlashmaydi, lekin tellur 160°C larda TeO_2 ga aylanadi:

$$Te+2H_2O=TeO_2+2H_2$$

Selen va tellur kislotalar ta'sirida H_2EO_4 formulali kislotalar hosil qilsa, tellur tuzlarni hosil qiladi:

$$Po+8HNO_3=Po(NO_3)_4+4NO_2+4H_2O$$

H_2S, H_2Se, H_2Te, H_2Po qatorida molekula barqarorligi kamayib, kislotalarning kuchi ortib boradi. Shu qatorda qaytaruvchilik xossalar ortadi. H_2Po olingan zahoti o'z-o'zidan parchalanadi. Bu birikmalarning xossalari 28.2-jadvalda keltirilgan.

Selen guruhchasi elementlarining vodorodli birikmalarining xossalari

28.2-jadval

Birikmalar	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Qayn.harorati,°C	100	-60,4	-41,4	-2
E-H bog'ining uzunligi,nm	0,096	0,133	0,146	0,169
K_1 suvdagi eritmada	$1,8\cdot10^{-16}$	$1\cdot10^{-7}$	$1,7\cdot10^{-4}$	$1,O\cdot10^{-3}$

Selen. Oltingugurt birikmalari bilan birga uchraydi. Havoda yonganida SeO_2 hosil bo'ladi. SeO_2 (bug'l. harorati 315 °C).

Selen xlorid va suyultirilgan sulfat kislotada erimaydi. Konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida yashil rangli $SeSO_4$ hosil bo'ladi:

$$Se+2H_2SO_4=SeSO_4+SO_2+2H_2O$$

Vodorod bilan selenning ta'sirlashuvida H_2Se hosil bo'ladi:

$$H_2+Se=H_2Se$$

Uning kislotalik xossalari TeO_2 va PoO_2 dan kuchliroq. Suvda yaxshi eriydi. Bunda selenit kislotasi hosil bo'ladi:

$$SeO_2+H_2O=H_2SeO_3$$

H_2SeO_3 erkin holda ajratib olingan.H_2SeO_3 qattiq modda, lekin oson suvini yo'qotadi.

$SeCl_4$ qattiq moddalardir(suyuql.harorati 100-350°C). Suv ta'sirida oson gidrolizlanadi va selenit kislotasini hosil qiladi:

$$SeCl_4+3H_2O=H_2SeO_3+4HCl$$

SeF_6 (gaz modda bugl. harorati -46,6 °C).

Selen oltingugurtga o'xshash disproporsialanish reaksiyasiga kirishadi:

$$3Se+6KOH=K_2SeO_3+2K_2Se+3H_2O$$

SeO_3 oq rangli shishasimon qattiq modda (suyuql. harorati 118,5°C). Suv bilan oson ta'sirlashadi va selenat kislotani hosil qiladi:

$$SeO_3+H_2O=H_2SeO_4$$

Selenat kislotaning tuzlari selenidlarga kuchli kislotalar ta'sir etib olinadi:

$$K_2Se+4NaNO_3= K_2SeO_4+4NaNO_2$$

Selenat kislota oq rangli kristall modda (suyuql. harorati 62,4 °C). Uning suvli eritmasi kuchli kislota ($K_1=1,2\cdot10^{3}$, $K_2=1,2\cdot10^{-2}$). Selenat kislotaning bariyli va qo'rg'oshinli tuzlari erimaydi.

Selen uchun quyidagi anion komplekslar o'rinli:

$$K[SeF_5],\ K_2[SeF_6].$$

Tellur. Tellur, ko'pincha, oltingugurt va selen birikmalariga aralashgan holda uchraydi.

Kumush tellurid (gessit) – Ag_2Te, oltin tellurid (klaverit)– Au_2Te, silvanit– $AgAuTe_4$ tellurning tabiiy birikmalari hisoblanadi.

Tabiatda turg'un radioaktiv izotoplari atom massasi 210-218 oralig'ida bo'ladi. Ularning ichida eng turg'uni $_{84}^{210}Po$ (yarim yemirilish davri 138,8 sutka).

Oddiy holatda to'q kulrang kukun holatda va kumushsimon oq kristallar hosil qiladi. Tellur juda mo'rt moddadir.

Avvalo rudalardan TeO_2 ga o'tkazilib, unga ishqorlar so'ngra SO_2 ta'sir ettiriladi:

$$TeO_2+2NaOH=Na_2TeO_3+H_2O$$

$$2Na_2TeO_3+SO_2= 2Te +2Na_2SO_4$$

Tellur yonganda TeO_2 ga aylanadi. Tellur ishqorlarda oson eriydi va telluritlar va telluridlar hosil qiladi:

$$3Te+6KOH= K_2TeO_3+2K_2Te+3H_2O$$

H_2Te rux telluridiga kuchli kislotalar, masalan, **HCl** ta'sir ettirish orqali olinadi:

$$ZnTe+2HCl= ZnCl_2+H_2Te$$

H_2Te qo'llansa hidli gaz modda (qayn. harorati -1,8 °C). Telluridlar yarim o'tkazgichvlar hisoblanadi Bi_2Te_3 termobatareyalar tayyorlashda ishlatiladi.

TeO_2 rangsiz kristall modda, suvda oz eriydi. H_2TeO_3 beqaror va kuchsiz kislota. H_2TeO_3 tarkibida $2H_2O$ tutgan holda ortotellurat kislota H_6TeO_6 ni hosil qiladi. Bu kislotaning tuzlari Ag_6TeO_6 tarkibga ega.

$TeCl_2$ va TeI_2 ancha barqaror. TeI_4 anionli komplekslar hosil qiladi:

$$TeI_4+2KI=K_2[TeI_6]$$

H_6TeO_6 kislotadan suv ajralganida tellurat kislota hosil bo'ladi H_2TeO_4.

TeO_3 suvda erimaydi, lekin ishqorlarda eriydi. Tellurat kislota kuchsiz kislota ($K_1=2\cdot10^{-8}, K_2=5\cdot10^{-11}$).

Tellur qotishmalarga qo'shiladi. Undan yarim o'tkazgichlar tayyorlanadi.

Polloniy. Oq kumush rang metall (suyuql. harorati 254 °C). Metallar bilan pollonidlar hosil bo'lib: **Na_2Po, $PbPo$, $HgPo$** birikmalari ma'lum. **$PoCl_2$** xossalari bo'yicha tuzlarga o'xshaydi. Po(IV) birikmalari ham tuzlarga o'xshaydi: **$Po(SO_4)_2$, $Po(NO_3)_4$.**

PoO_2 da kislotalik xossalar kuchsiz. **PoO_2** kislotalar bilan asosli oksidga o'xshab ta'sirlashadi:

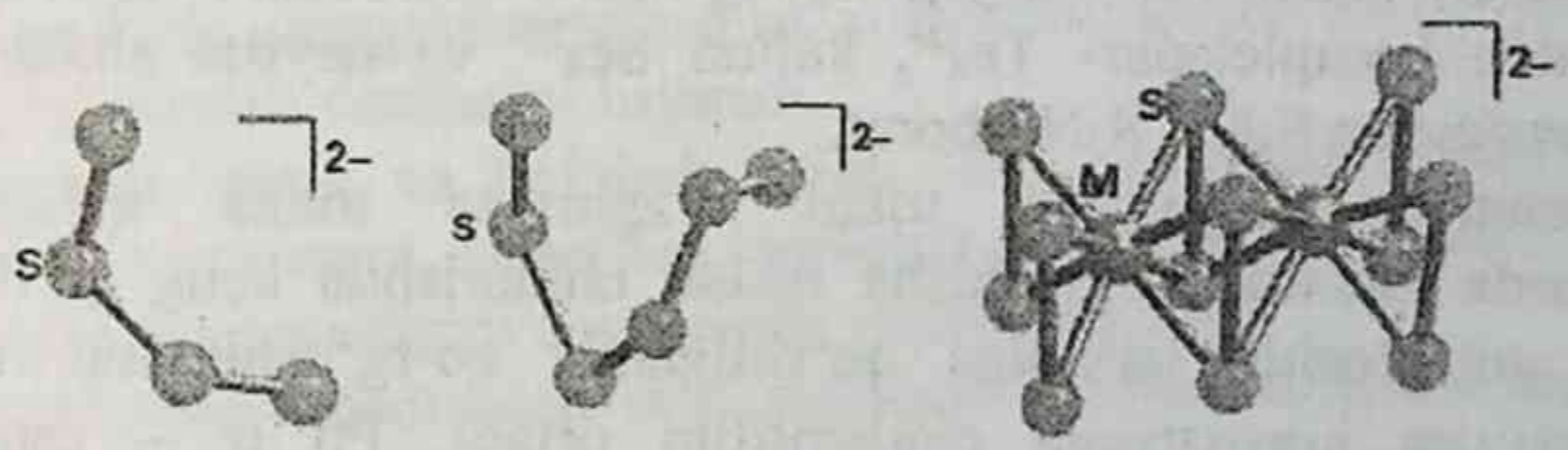
$$PoO_2+2H_2SO_4=Po(SO_4)_2+2H_2O$$

$PoCl_4$ juda oson anion komplekslar hosil qiladi:

$$2KCl+PoCl_4=K_2[PoCl_6]$$

Oltingugurt, selen va tellurning polianionlari[75]. Tarkibida S_n^{2-} ionlari tutadigan moddalar, bu yerda n=2-6 orasida bo'lishi mumkin. Polisulfidlarga Na_2S_2, BaS_2, Na_4S_4, K_2S_4 va Cs_2S_6 ni olish mumkin.

Polisulfidlar ligandlar bo'lishi mumkin. Mo birkmalarida ular o'zaro birikkan va tarkibida S_2^{2-} ligandlarni ushlaydi. Masalan, $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ anioni ammoniy polisulfiddan olinadi (28.13-rasm).

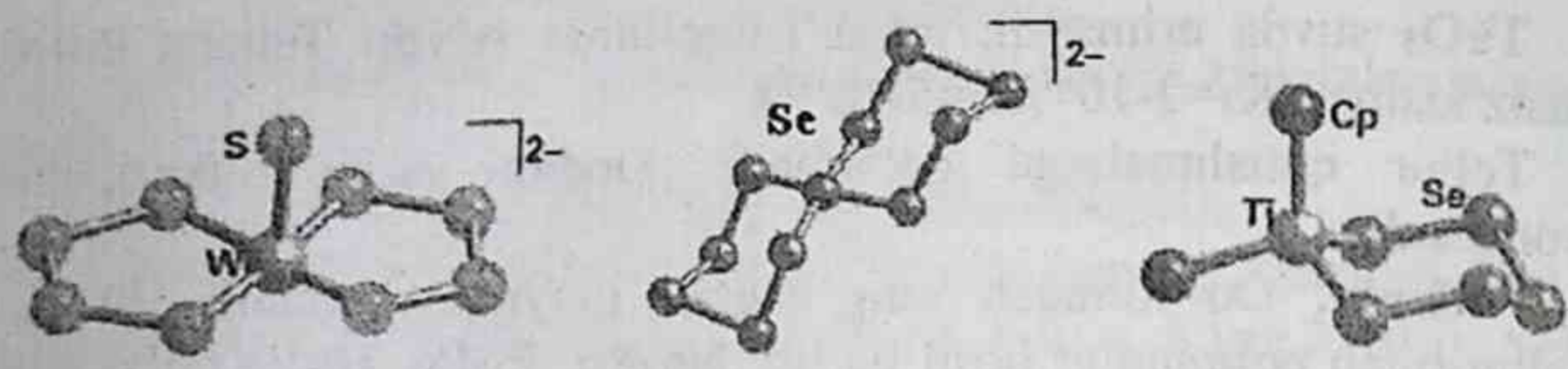


28.13-rasm. Oltingugurt polianionlarining fazoviy uzilishi: S_4^{2-}, S_6^{2-}, $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$.

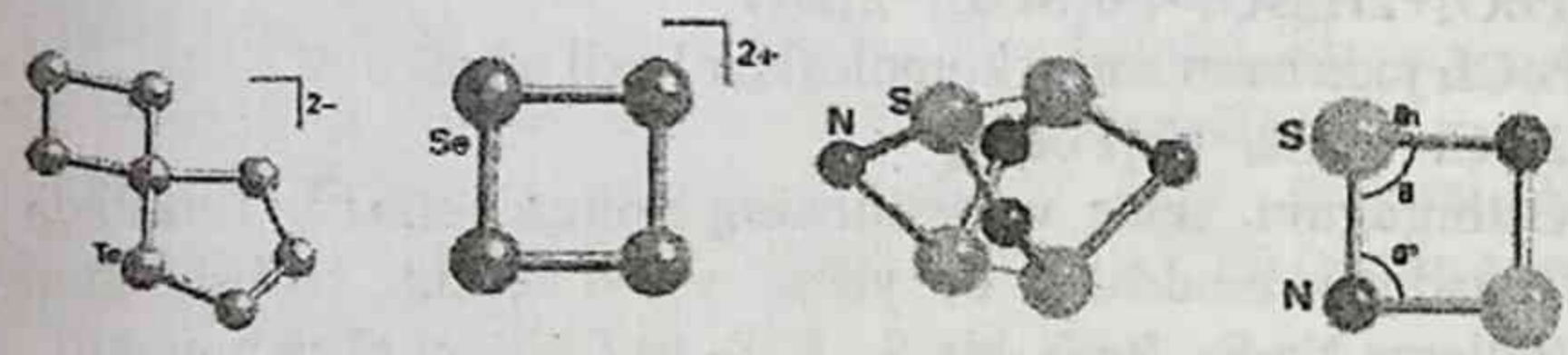
$[WS(S_4)_2]^{2-}$ anioni S_4^{2-} ionini ligand sifatida ushlaydi (28.14-rasm). Pirit yoki temir kolchedani FeS_2 osh tuziga o'xshash kristall strukturaga ega. Poliselenidlardan tarkibida Se_9^{2-}, Se_{11}^{2-} polianionlarni olish mumkin. S4N4 va S2N2 siklit tuzilishga ega bo'lgan polisulfid birikmalar ham olingan. D-metallar bilan komplekslar o'z tarkibida poliselenidlar saqlaydi $[Ti(C_p)_2Se_5]$ va halqaga ega. Bu birikmada C_p-siklopentadiyn.

---

[75] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 416



28.14-rasm. Oltingugurt polisulfidi $[WS(S_4)_2]^{2-}$;Se_{11}^{2-} polianionining tuzilishi;
$[Ti(C_p)_2(Se_5]$-siklik kompleksi.



28.15-rasm. Tellur, selen va oltingugurtning siklik birikmalari:
Te_8^{2-}, Se_4^{2+}, S_4N_4, S_2N_2 komplekslari.

Tellur, selen va oltingugurtning siklik birikmalari ham olingan: ular anion komplekslar- Te_8^{2-}, kation Se_4^{2+} va neytral siklik klaster komplekslardan S_4N_4, S_2N_2 iborat.

Selen o'zgaruvchan tokni o'zgarmas tokka aylantiruvchi asboblarda ishlatiladi. U shisha ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi. Tellur qo'rg'oshin tarkibiga qo'shilganda qo'rg'oshinning mexanik xossalari va korroziyaga chidamliligi ortadi. Po α – zarrachalar olishning arzon manbai hisoblanadi.

28.6. 16-guruh elementlarining tibbiyotdagi ahamiyati

Kislorodning biologik ahamiyati nihoyatda kattadir. Kislorod tirik organizmlardagi biokimyoviy jihatdan muhim bo'lgan moddalar tarkibiga kiradi (oqsillar, yog'lar, uglevodlar, suv, nuklein kislotalar va boshqalar).

Barcha o'simlik va hayvonlar kislorod bilan nafas oladi. Tirik organizmdan kislorod uglevodlar, yog'lar va boshqa organik moddalarni oksidlaydi. Bunda ajralib chiqqan energiya barcha hayotiy jarayonlarni ta'minlaydi (biokimyoviy sintez, muskullarning ishi, harakat va boshqalar.

Kislorod organizm tarkibiy qismining 64,4 % ini tashkil etadi. Tinch holatda odam organizmi har daqiqada 0,264 l kislorod iste'mol qiladi.

Organizmda kislorod yetishmasligi bilan bog'liq bo'lgan bir qancha kasalliklarda davolovchi vosita sifatida ishlatiladi. Nafas olish yo'llari, yurak qon-tomir tizimi kasalliklarida hamda is gazi, sianidlar bilan zaharlanganda kislorod ishlatiladi. Odatda 95% kislorod va 5% uglerod (IV) oksidi bo'lgan aralashma karbogen qo'llaniladi.

Tibbiyot amaliyotida kislorodni yuqori bosimda qo'llanishi keng ko'lamda tavsiya etiladi. Yuqori bosimda kislorod to'qimalarni kislorod bilan ta'minlanishida, gemodinamika, bosh miyani gipoksiyadan himoyalashda ishlatiladi.

Kislorodning allotropik shakl o'zgarishi bo'lgan ozon kuchli oksidlovchi bo'lganligi sabali suvni, havoni dezinfeksiya qilishda ishlatiladi va bunda u suvdagi mikroblarni o'ldiradi.

Oltingugurtning kishi tanasidagi umumiy miqdori 140 g atrofida bo'lib, unda organizmning kundalik ehtiyoji 1 g ni tashkil etadi. Oltingugrt ko'pgina organik moddalarning, jumladan oqsil, aminkislotalar (sistein, sistin, metionin) gormonlar (insulin), vitamin(B) tarkibiga kiradi.

Tarkibida oltingugurt tutgan ba'zi aminokislotalar tirik organizmda vodorodni tashish vazifasini bajaradi.

Sistein, sistin va tarkibida –SH, -S-S- guruhini tutgan boshqa moddalar organizmni radiatsion nurlanishdan himoya qiladi. Shuning uchun ular nur kasalligini davolashda tavsiya etiladi.

Oltingugurt qadimdan dori moddasi sifatida ishlatilib kelingan. Oltingugurtning teriga ta'siri natijasida sulfidlar va pentation kislota ($H_2S_5O_6$) hosil qiladi. Ular mikroblarni o'ldirish xususiyatiga ega. Oltingugurt ichilganda 10-40% atrofida vodorod sulfidga va sulfidlarga aylanadi. Ular ichni yumshatadi. Bu maqsadlarda tozalangan va cho'ktirilgan oltingugurt ishlatiladi. Tarkibida oltingugurt bo'lgan ko'pgina tuzlar dori moddasi sifatida qo'llaniladi.

$Na_2S_2O_3$ – natriy tiosulfat galogenlar, sianidlar bilan zaharlanganda, shuningdek, **As, Pb, Hg** birikmalari bilan zaharlanishda ishlatiladi. **$Na_2S_2O_3$** galogenlar zaharsiz tuzlarga, sianidlar esa rodanidlarga aylanadi:

$$KCN+Na_2S_2O_3=KCNS+Na_2SO_3$$

As, Pb, Hg zaharsiz silfidlar hosil qilib organizmdan chiqib ketadi. Bundan tashqari, **$Na_2S_2O_3$** allergiya, asab kasalliklarida ham

qo'llaniladi. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ natriy sulfati kristallogidrati surgi sifatida hamda qo'rg'oshin va bariy birikmalari bilan zaharlanganda ishlatiladi.

Tarkibida oltingugurt tutgan organik birikmalardan sulfanilamidlar (etazol, norsulfazol va boshqalar) tibbiyotda keng qo'llaniladi.

Selen ham katta biologik ahamiyatga ega. Selenning organizmni himoyalanish qobiliyatiga hamda fermentativ reaksiyalarga ta'sir qilishi aniqlangan. Odam, hayvon va qushlarning ko'z pardasida oz miqdorda selen bo'ladi. Ko'rish qobiliyatining o'tkirligi bilan ajralib turuvchi burgutlarning ko'z pardasida selenning miqdori odamnikidan yuz marta ko'p. Shuning uchun selen "ko'rish elementi" deb ataladi.

Hozirgi paytda tibbiyotda tarkibida selen tutgan organik moddalar dori modda sifatida keng qo'llanilmoqda.

28-bobga tegishli savol va masalalar

1. Kislorod va oltingugurt atom tuzilishlariga asoslanib, ularga qanday valentliklar va oksidlanish darajalari xosligini ko'rsating.

2. Kislorodning sanoatda va laboratoriyada olinish usullarini ko'rsating. 44,8 l kislorod hosil qilish uchun qancha kaliy permanganat kerakligini hisoblang.

3. Quyidagi qatorda kislotalik kuchi va qaytaruvchilik xossalari qanday o'zgaradi? $H_2S \rightarrow H_2Se \rightarrow H_2Te$.

4. Oltingugurtning konsentrlangan HNO_3, H_2SO_4 va NaOH eritmalari bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

5. Molekular orbitallar usuli yordamida kislorod molekulasining, hamda O_2, O_2, O_2^{-2} ionlarining tuzilishini tushuntiring. Bu ionlarning qaysi biri barqaror va nima uchun?

6. Mis va marganes tuzlari eritmasiga vodorod sulfid ta'sir ettirilganda mis sulfid cho'kmaga tushib, marganes sulfid nimaga cho'kmaga tushmasligini tushuntiring.

7. 16,9 g xlorat kislotani HCl gacha qaytarish uchun qancha hajm (n.sh.) SO_2 kerakligini hisoblang. (J: 13,44 l).

8. 100 ml 0,2 n NaOH eritmasi orqali 448 ml (n.sh.) SO_2 gazi o'tkazildi. Qanday tuz hosil bo'lgan va qanchaligini toping. (J: 2,08 g $NaHSO_3$).

9. 50 g simobni eritish uchun qancha sulfat kislota kerak? Bu maqsadda suyultirilgan sulfat kislotasini ishlatib bo'ladimi? (J: 48,92 g).

10. Gaz holidagi kislorodning, tozalangan oltingugurtning hamda quyidagi birikmalarning tibbiyotda ishlatilish sabablarini tushuntiring.

$Na_2S_2O_3$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $BaSO_4$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $KA1(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

11. Sulfat – selenat – tellurat kislotalar qatorida kislotalik xossalari, oksidlovchilik xossalari qanday o'zgaradi?

12. Laboratoriyada vodorod sulfid gazini qanday olish mumkin?

13. ZnS va PbS larni almashinish reaksiyalari yordamida olish mumkin bo'lgani holda Al_2S_3 va Cr_2S_3 larni bunday reaksiyalarda hosil qilib bo'lmasligini tushuntiring. Al_2S_3 va Cr_2S_3 larni qanday qilib olish mumkin?

14. Sulfat kislota a) magniy bilan, b) vodorod sulfid bilan, d) yod bilan reaksiyaga kirishganda qanday xossalarini namoyon qiladi? Reaksiya tenglamalarini yozib tushuntiring.

15. Quyidagi reaksiyalarni tugallang va tenglashtiring:

a) $S + NaOH \rightarrow$
b) $H_2S + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
d) $H_2S + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$
e) $FeCl_3 + H_2S \rightarrow$
f) $FeCl_3 + Na_2S + H_2O \rightarrow$
g) $H_2S + H_2SO_4 \rightarrow$
h) $KMnO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow$
i) $HJO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

16. Nima uchun konsentrlangan sulfat kislotasini po'lat idishlarda saqlash mumkinu, suyultirilganini (75% dan pastini) saqlash mumkin emas?

17. 40 g nikel metallini eritish uchun konsentrlangan va suyultirilgan sulfat kislotalardan qancha ketishini hisoblang. (J: 132,8 va 66,4 g).

18. Konsentrlangan sulfat kislotasi ($p = 1,83$ g/sm^3) tarkibida 6,4% suv bo'ladi. Shu kislotaning bir litrida necha mol H_2SO_4 borligini hisoblang. (J: 17,5 mol).

19. Ma'lum hajmli kislorodni ozonga o'tkazish jarayonida uning hajmi 5 ml ga kamaygan. Bunda qancha hajm ozon hosil bo'lganligini va bunga qancha kislorod sarf bo'lganligini hisoblang. (J: 10 ml, 15 ml).

20. Natriy sulfitni natriy tiosulfatdan qanday xossalariga asosan farqlash mumkin? Reaksiya tenglamalarini yozing.

21. 89,6 l oltingugurt (VI) oksidini (n.sh.) 1 l suvda eritilganda hosil bo'lgan sulfat kislotaning massa ulushini konsentratsiyasini hisoblang. (J: 29,97%).

22. Quyidagi tuzlarning gidroliz tenglamalarini yozing.

$Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow$ $(NH_4)_2S + H_2O \rightarrow$
$Na_2S + H_2O \rightarrow$ $Al_2S_3 + H_2O \rightarrow$

23. Quyidagi reaksiyalarni yozib tugating.

k. $H_2SO_4 + HJ =$

k. $H_2SO_4+HBr =$

k. $H_2SO_4+H_2S =$

k. $H_2SO_4 + Zn =$

24. S–Se–Te–Po qatorida ionlanish energiyalari, elektronga movilliklari qanday o'zgaradi?

25. Quyidagi reaksiyalarni yozib tugating.

$Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$ $Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow$

$Na_2S_2O_3 + Br_2 + H_2O \rightarrow$ $Na_2S_2O_3 + HCl \rightarrow$

26. Oltingugurtning tibbiyotda ishlatiladigan birikmalariga misollar keltiring.

27. Vodorod sulfidning qaytaruvchanlik xossalarini namoyon qiladigan quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tugallang va yarim reaksiyalar usulida tenglashtiring.

$H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

$H_2S + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

$Na_2S + FeCl_3 \rightarrow$

28. O_2 molekulasi va O_2^+, O_2^-, O_2^{2-} ionlarning tuzilishini molekular orbitallar usulida tushuntiring.

29. Kislotali muhitda kaliy permanganat bilan 3% li vodorod peroksid reaksiyaga kirishganda 1,12 l kislorod ajralib chiqqan bo'lsa, necha g 3% H_2O_2 eritmasi sarflanganini hisoblang.

30. Yuqori haroratda mishak ko'pchilik elementlar bilan to'g'ridan-to'g'ri birikadi, bunda kuchli oksidlovchilar mishakni eng yuqori oksidlanish darajasiga qadar oksidlaydi. Mishakning xlor va konsentrlangan nitrat kislota bilan reaksiyalarini yozib tenglashtiring.

29-bob. 17-GURUH ELEMENTLARINING UMUMIY TAVSIFI

Ftor, xlor, brom, yod va astat galogenlarga tegishli. Galogen so'zi "tuz tug'diruvchi" degan ma'noni beradi. Bu elementlar p- elementlarga kirib ular tuz hosil qilishga moyil. Bu elementlar tashqi qavatida yettitadan elektron bor. Galogenlar ns^2np^5 elektron formulaga ega bo'lib, tashqi qavatdagi yetti elektronning ikkitasi s- va beshtasi p- orbitallarda joylashgan. Galogenlar uchun tegishli eng asosiy kattaliklar 29.1-jadvalda keltirilgan.

17- guruh elementlarining eng asosiy kattaliklari

29.1-jadval

Asosiy kattaliklar	Ftor	Xlor	Brom	Yod	Astat
Atom massasi	18,998	35,453	79,904	126,904	209,98
Elektron formulasi	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
Atom radusi, nm	0,071	0,099	0,114	0,133	-
E^- ion radiusi,nm	0,133	0,181	0,196	O,220	0,23
Suyuql.	-219,6	-101,0	-7,3	113,6	227
harorati,°C	-188,1	-34,1	59,2	185,5	317
Qayn. harorati,°C	Och	Yashil-	Qizil	Qora	Qora
Odatdagi sharoitda	yashil gaz	sariq gaz	qo'ng'r suyuqlik	siyoh kristall	ko'k kristall
Ionl. energiyasi, eV $E \rightarrow E^+$	17,42	12,97	11,84	10,45	9,2
Yer po'stlog'idagi miqdori, %	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Izi bor

Galogenlar tashqi qavatida bittadan elektronlar bo'lib, bir zaryadli anionlar hosil qiladi. Ftordan tashqari barcha galogenlar o'z elektronlarini berib + 1 dan +7 gacha oksidlanish darajasini namoyon qiladi. Ftordan astatga qarab atom radiusi ortadi, ionlanish energiyasi

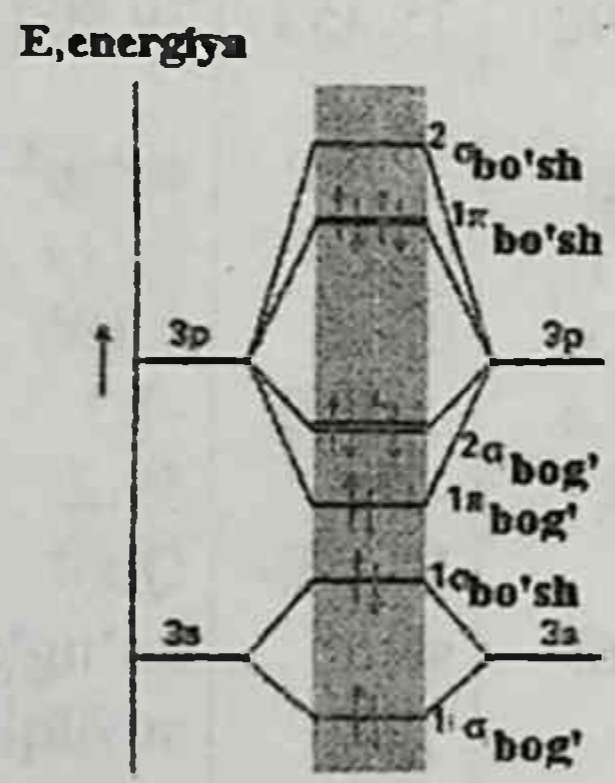
kamayib, metall xossalar kuchayib boradi. Ftor – xossalari yaqqol ifodalangan metallmas, ayni paytda astatda metallik xossalar bor. Ftordan astatgacha oddiy moddalarning agregat holatlari gazdan qattiq holatga o'zgaradi.

Oddiy modda holatida galogenlar ikki atomli molekula hosil qiladi. Molekulada atomlar orasi ftordan yodga o'tgan sari uzoqlashgani uchun molekulaning qutblanuvchanligi ortib boradi.

Galogenlar molekulalarida molekular orbitallarni qo'llash 29.1-rasmda keltirilgan. 3s holatda bog'lovchi va bo'shashtiruvchi orbitallarda ikkitadan elektron joylashgan. 3p holatda bo'lsa bog'lovchi orbitalarda 6 ta bo'shashtiruvchi orbitallarda 4 elektron joylashgan. Bog'lanish tartibi 6-4=2|2=1 ga teng.

Vodorod galogenidlar suvda yaxshi eriydi. Ular gaz moddalar bo'lib, suvdagi eritmalar kislotalardir. Kislotalarning kuchi galogen elktromanfiyligi kamayishi bilan ortib boradi.

Galogenlarning kislorodli birikmalari beqaror bo'lib, ftordan astatga o'tgan sari kislorodli birikmalar barqarordir.



29.1-rasm[76]. Cl_2, Br_2 va I_2 uchun molekular orbitallarning energetik diagrammasi.

29.1. Ftor

Tabiatda uchrashi. Eng muhim minerallaridan fluorit –CaF_2, kriolit $Na_3[AlF_6]$, ftorapatit $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$. Ftor tish emali tarkibida va suyaklarda borligi aniqlangan.

---

[76] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 425

Olinishi. Birinchi marta 1886- yilda Muasson tomonidan **KF** ni suvsiz vodorod ftoridda elektroliz qilib ajratishga muvaffaq bo'lgan.

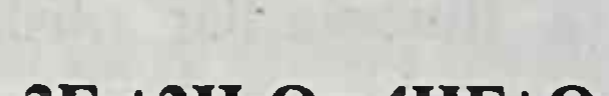
Hozirgi paytda ftor olish uchun **HF** va **KF** aralashmasi yoki KHF_2 tuzi 70°C da elektroliz qilinadi. Elektrolizyor nikeldan yasalgan va u anod hisoblanadi. Ko'mir bu jarayonda katod sifatida ishlatiladi. Elektrolizda ajraladigan vodorod va ftor portlab ketmasligi uchun katod va anod bo'shlig'i diafragma bilan ajratilgan.

Tabiatda ftor birgina izotop $_9{}^{19}F$ holatida uchraydi. Ftorning sun'iy yo'l bilan olingan $_9{}^{17}F$, $_9{}^{18}F$, $_9{}^{20}F$ izotoplari olingan. Ularning saqlanish muddati juda oz.

Xossalari. Ftor o'tkir hidli sariq-yashil tusli gaz modda. Gaz holatdagi ftor suyuq HF da yaxshi eriydi. Suyuq holatdagi ftor suyuq kislorod va ozonda eriydi. Juda past haroratda (-188 °C) ftor kub shaklli kristall panjara hosil qiladi.

Ftorni saqlash va tashish uchun zanglamaydigan po'lat, mis, aluminiy, nikeldan yasalgan ballonlar ishlatiladi. Agar metall sirtiga ftoridlardan qatlam hosil bo'lsa, bu metallar ozgarishga uchramaydi.

Kimyoviy xossalari. Ftorning yuqori kimyoviy aktivligi uning molekulasining dissotsilanish energiyasi kichikligi (159 kJ/mol) bilan tushuntiriladi. Ftor suvda eritilsa, erish o'rniga shiddatli ta'sirlashuv yuzaga keladi:

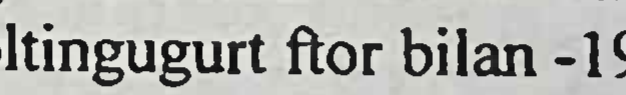


$$2F_2+2H_2O= 4HF+O_2$$

Bu jarayonda atomar kislorod hosil bo'lib, undan **O**, O_3, OF_2, H_2O_2 hosil bo'lishi ham kuzatiladi.

Ftor atmosferasida hatto shisha ham yonadi: $SiO_2+2F_2=SiF_4+O_2$

Ftor barcha oddiy moddalar bilan hatto sovuqda ham oson ta'sirlashadi. Fosfor va oltingugurt ftor bilan -190 °C da ta'sirlanadi:

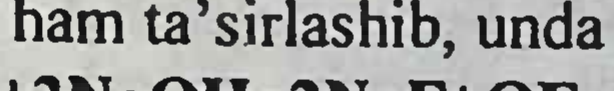


$$S+3F_2=SF_6 \qquad 2P+5F_2=2PF_5$$

Kremniy odatdagi sharoitdayoq ftor bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi:

$$Si+2F_2=SiF_4$$

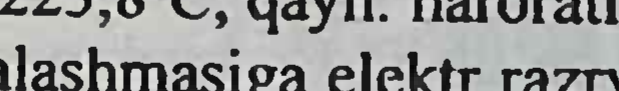
Ftor ishqorlar bilan ham ta'sirlashib, unda ftor oksidi hosil bo'ladi:



$$2F_2+2NaOH=2NaF+OF_2+H_2O$$

F_2O – kislorod ftorid nafas yo'llariga kuchli ta'sir etuvchi gaz modda (suyuql. harorati-223,8°C, qayn. harorati -145 °C).

Ftor va kislorod aralashmasiga elektr razryadi ta'sir ettirib kislorod diftorid olingan:



$$F_2+O_2=O_2F_2$$

O_2F_2 – faqat past haroratda barqaror modda. U qizg'ish rangli qattiq modda, -163 °C da qotadi, -57 °C da qaynaydi va bir oz yuqoriroq harorat ta'sirida parchalanib ketadi.

Kislorod va azot ftor bilan to'g'ridan-to'g'ri birikmaydi. Ftor vodorod bilan hatto qorong'ida juda past haroratda (-250 °C) ham ta'sirlashadi:

$$H_2+F_2=2HF$$

Oltin va platina cho'g' holatga keltirilganda va boshqa metallar odatdagi haroratda ftor bilan reaksiyaga kirishadi:

$$2\,Au+3F_2=2AuF_3 \qquad Pt+2F_2=PtF_4 \qquad 2Fe+3F_2=2FeF_3$$

Nikel, qo'rg'oshin va mis sirti ftor atmosferasida ftoridlar qatlami bilan qoplangani uchun metallning ichki qismi ftor ta'siridan saqlanadi.

Ftor ta'sirida hatto inert gazlar ham oksidlanadi:

$$Xe+2F_2=XeF_4$$

Ksenoning ftorli birikmalari tarkibi turlicha: **XeF_2, XeF_4, XeF_6**. Ksenon ftoridlari asosida **$XeOF_2$, $XeOF_4$** va **XeO_2F_2** birikmalari olingan.

$^{235}UF_6$ va $^{238}UF_6$ larni diffuzion usulda ajratishda ftor kerak bo'lgani uchun ham ftorga bo'lgan qiziqish juda ortib ketdi. Og'ir metallarning ftoridlari, masalan, UF_6 56,7°C da qayanaydi. Shuningdek, ftor sovituvchi agentlar va ftoroplastlar olishda ham katta amaliy ahamiyatga ega.

F^{-1} birikmalari. Ftoridlar yuqori suyuqlanish haroratiga ega bo'lgan ion tuzilishli birikmalar. Ftoridlar ftorid kislotaning metall oksidlari, gidroksidlari va karbonatlariga ta'siri orqali olinishi mumkin. Ishqoriy metallarning ftoridlari (Li dan tashqari), shuningdek **AgF, HgF_2, SnF_2** eruvchan hisoblanadi.

Metallmaslarning ftoridlari ularga ftor ta'siridan olinadi. Ftoridlar turlicha reaksiyalarda qatnashadilar:

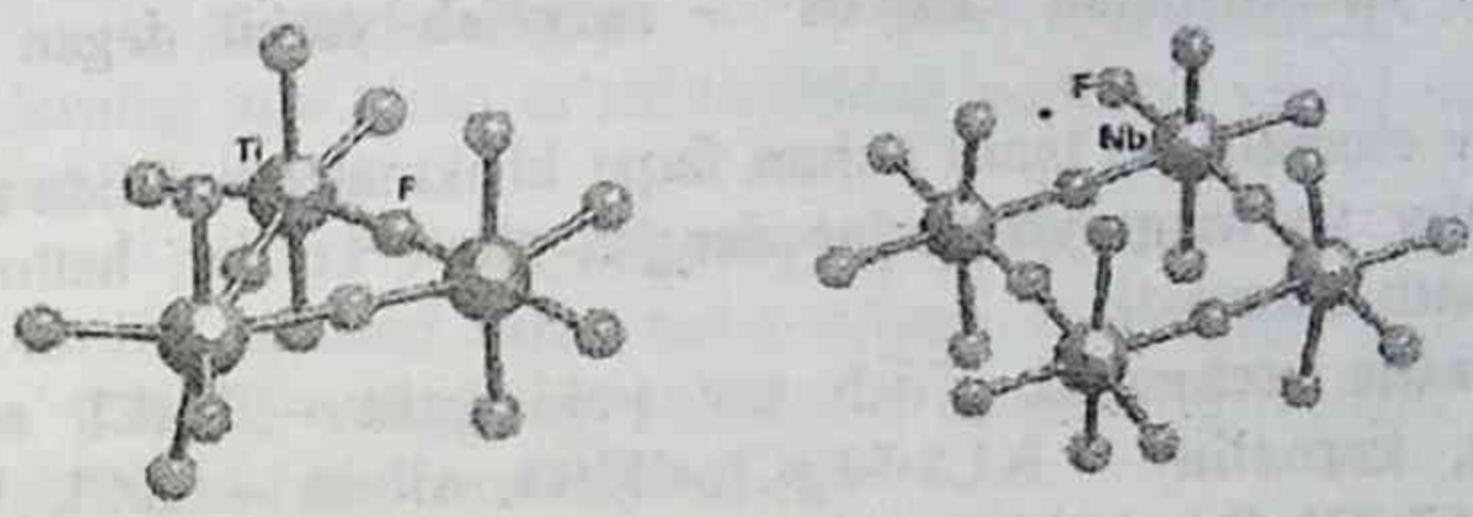
$$3NaF+AlF_3=Na_3[AlF_6]$$
$$2NaF+SiF_4=Na_2[SiF_6]$$
$$2KF+BeF_2=K_2[BeF_4]$$

MoF_6 va WF_6 birikmalardagi bog'lanish kovalent bo'lib[77], oksidlanish darajasiga qarab ko'p holda MeF_4 yoki MF_5 birikmalarida chiziqli poliedrlar hosil bo'lishi kuzatiladi. Titan (V) ftoridda teng burchakli uchburchak hosil bo'lib Ti_3F_{15} birikmasi yuzaga keladi. Bunda har bir burchakda TiF_6 oktaedri hosil bo'lganligini ko'rish mumkin.

---

[77] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 429.

Shunaqa holat NbF_5 ham kuzatiladi, lekin to'rtta NbF_6 oktaedrlardan iborat tekis kvadrat hosil qiladi va kompleksning formulasi Nb_4F_{20} ga to'g'ri keladi (29.2-rasm).



29.2-rasm. Teng uchburchakli tuzilishga ega bo'lgan Ti_3F_{15} va tekis kvadrat hosil qilgan Nb_4F_{20} birikmalarining tuzilishi.

Ftorid kislota. HF qutbli molekula. Odatdagi sharoitda ftorid kislota rangsiz suyuqlik. (suyuql. harorati -83 °C, qaynash harorati 19,5 °C). Ftorid kislota havoda tutaydi, o'tkir hidga ega.

Ftorid kislotaning 40% li eritmasi **plavik kislota** ham deyiladi. Bu kislotani shisha idishlarda saqlab bo'lmaydi. Lekin idishlarni ichki va tashqi qavatini parafinlab saqlash mumkin. Ftorid kislota maxsus plastmassa idishlarda yoki qo'rg'oshinli idishlarda saqlanadi.

$$H_2F_2 \leftrightarrow H^+ + HF_2^- \text{ uchun } K_1 = 7{,}2 \cdot 10^{-4},$$

$$HF_2^- \leftrightarrow H^+ + F_2^{2-};\ K_2 = 5.$$

Bu kislota **HCl** dan ancha kuchsiz 1 M eritma uchun dissotsialanish darajasi 7% atrofida.

Plavik kislota shishani eritib, gazsimon birikma SiF_4 hosil qiladi:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

CaF_2 ga konsentrlangan kislota ta'siridan HF hosil bo'ladi:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

Vodorod va ftorni shiddatli ta'siri natijasida ham vodorod ftorid olish mumkin:

$$H_2 + F_2 = 2HF$$

Vodorod ftorid bug'lari juda zaharli. Teriga, agar konsentrlangan ftorid kislota to'kilsa, kuydiradi va yomon asorat qoldiradi.

Plavik kislota organik sintezda, shisha sirtiga ishlov berishda va ftoridlar olish uchun ishlatiladi.

29.2. Xlor va uning birikmalari

Xlor (Chlorum). Xlor birinchi marta 1772- yilda Sheele tomonidan olingan. 1810-yilda xlorni X.Devi yangi element sifatida kiritgan. Xlor so'zi yunonchadan "**xloros**" – **sarg'ish** yashil degan ma'noni beradi.

Aktiv element bo'lgani uchun faqat birikmalar holatida uchraydi. Natriy, kaliy va magniyli tuzlar dengiz, sho'r ko'llar, hatto qurigan ko'llarda ham uchraydi.

Tabiatda uchrashi. Tosh tuz yoki galit – **NaCl**, silvinit – **KCl•NaCl**, karnallit – **$KCl•MgCl_2•6H_2O$**, silvin – **KCl**, kaunit – **$MgSO_4•KCl•3H_2O$** kabi birikmalari ma'lum.

Olinishi. Xlorning sanoat miqyosida olinishi **KCl** yoki **NaCl** ning suvdagi eritmasini elektroliziga asoslangan. Bu jarayonda eng asosiy mahsulot o'yuvchi natriy hisoblanadi.

Laboratoriyada xlorning olinishi turli oksidlovchilarga xlorid kislota ta'sir ettirilishiga asoslangan. Oksidlovchilar sifatida **MnO_2**, **$KMnO_4$**, **PbO_2**, **$K_2Cr_2O_7$**, **$KClO_3$** ba boshqalar olinishi mumkin.

$$MnO_2+4HCl=MnCl_2+Cl_2\uparrow+2H_2O$$

Qattiq holatdagi osh tuziga konsentrlangan sulfat kislota va **MnO_2** ta'sir ettirilganda ham xlor hosil bo'ladi:

$$2NaCl+2H_2SO_4+MnO_2=MnSO_4+Cl_2\uparrow+Na_2SO_4+2H_2O$$

Tabiatda xlorning ikkita izotopi uchraydi: ${}_{17}^{35}Cl$(75,53%) va ${}_{17}^{37}Cl$ (24,47%). Shuning uchun uning o'rtacha atom massasi 35,45 u.b. olinadi. Bundan tashqari, xlorning 4 ta sun'iy izotoplari olingan: ${}^{33}Cl$, ${}^{34}Cl$, ${}^{38}Cl$, ${}^{39}Cl$.

Xossalari. Xlor sarg'ish yashil tusli gaz, uning qaynash harorati -34°C, qotish harorati -101°C. Xlor suvda, **CCl_4**, **SCl_4** va **$TiCl_4$** da eriydi. Bir hajm suvda 2,5 hajm xlor eriydi. O,6 MPa bosimda xona haroratida xlor juda oson suyuqlikka aylanadi.

Kimyoviy xossalari. Xlor ftorga nisbatan aktivligi kam, lekin anchagina faol element. Xlor to'g'ridan-to'g'ri kislorod, azot va inert gazlar bilan ta'sirlashmaydi.

Xlor metallar bilan reaksiyaga kirishib xloridlar hosil qiladi:

$$2Na+Cl_2=2NaCl$$

$$Ca+Cl_2=CaCl_2$$

$$2Al+3Cl_2=2AlCl_3$$

Vodorod xlor atmosferasida yorug'lik nuri ta'sirida yonib vodorod xloridni hosil qiladi:

$$H_2+Cl_2=2HCl$$

Ko'pchilik metallmaslar ham xlor ta'siridan oson oksidlanadi, bunda u oksidlovchidir:

$$2P+5Cl_2=2PCl_5 \qquad 2P+3Cl_2=2PCl_3$$

$$Si+2Cl_2=SiCl_4 \qquad 2Sb+3Cl_2=2SbCl_3$$

Xlorning suv bilan ta'sirlanishidan vodorod xlorid va gipoxlorit kislota hosil bo'ladi:

$$Cl_2+H_2O=HCl+HClO$$

Xlorning uglerod bilan hosil qilgan birikmalari (CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, CH_3Cl) metanning xlorlanish jarayonida olinadi. Xlor ba'zi murakkab moddalarni ham oksidlaydi:

$$2K_2MnO_4+Cl_2=2KMnO_4+2KCl$$

$$2FeCl_2+Cl_2=2FeCl_3$$

Xlordan xlorid kislota, $KClO_3$, organik moddalar, bo'yoqlar, qishloq xo'jaligi zararkunandalariga qarshi preparatlar olishda qo'llanildi. Xlordan gazlamalarni oqartirishda, ichimlik suvini dezinfeksiya qilishda ishlatiladi.

Xlorid kislota va uning tuzlari. Xlorning vodorod bilan hosil qilgan birikmasi vodorod xlorid(**HCl**). O'tkir hidli rangsiz gaz modda (suyuql. harorati -114,2 °C, qaynash harorati -84,9 °C). Suvda yaxshi eriydi. 1 hajm suv 450 hajm HCl ni eritadi.

Vodorod xloridni suvdagi eitmasi xlorid kislota deyiladi. Xlorid kislota kuchli kislotalardan biridir. Organizmda xlorid ion makromiqdorda uchraydi. Xlorid kislota holatida u oshqozon shirasining eng asosiy tarkibiy qismi hisoblanadi. Ovqat hazm qilish jarayonida uning ahamiyati benihoya katta. Oshqozon shirasi (pH 1 dan 3 gacha) vodorod kationi va anionlar sifatida Cl^-, $H_2PO_4^-$ va HSO_4^- lardan iborat. Lekin xlorid ionlar boshqa ionlardan ancha ko'p. Osqozon shirasidagi xlorid kislota pepsin fermentini faol holatga keltirish uchun kerak. Pepsin bo'lsa oqsillarni gidrolitik parchalanishini amalga oshiradi.

Sanoat miqyosida yorug'lik nuri ishtirokida vodorodga xlor ta'sir ettirish orqali olinadi:

$$H_2+Cl_2=2HCl$$

Osh tuziga sulfat kislota ta'sir ettirilganda ham vodorod xlorid hosil bo'ladi:

$$NaCl+H_2SO_4=NaHSO_4+HCl$$

Konsentrlangan xlorid kislota tarkibida 37% HCl bo'lib kuchli elektrolit hisoblanadi. Bu kislotadan HCl ajralib turgani uchun uni

tutovchi kislota deyiladi. O,1 n HCl eritmasining dissotsialanish darajasi 92 % lidir.

Xlorid kislota aktiv metallar (**Mg, Ca, Zn, Fe, Al** va boshqalar) bilan ta'sir qilganida vodorod ajratib xlorid kislotaning tuzlarini hosil qiladi:

$$Fe+2HCl=FeCl_2+H_2$$

Aktivligi kam metallar (**Cu, Ag, Hg, Au,** Pt) xlorid kislota bilan ta'sirlashmaydi. Aktivligi kam metallar (**Cu, Ag**) havo kislorodi ishtirokida konsentrlangan kislotaga ta'sir etadi:

$$Cu+4HCl+O_2=2CuCl_2+2H_2O$$

Xlorid kislotaning tuzlari xloridlar deb ataladi. Xloridlar suvda yaxshi eriydi. Kumush xlorid (**AgCl**), mis xlorid (**CuCl**), simob(I) xlorid (**Hg_2Cl_2**), qo'rg'oshin (II) xlorid (**$PbCl_2$**) suvda oz eriydi.

Konsentrlangan xlorid kislota unga oksidlovchilar (**MnO_2, PbO_2, $KMnO_4$** va boshqalar) ta'sir etganda qaytaruvchi hisoblanadi:

$$MnO_2+4HCl=MnCl_2+Cl_2+2H_2O$$

$CuCl_2$ katalizatorligida qizdirilganda vodorod xlorid kislorod ishtirokida ham oksidlanadi:

$$4HCl+O_2=2H_2O+2Cl_2$$

Aktivligi kam bo'lgan metallarning xloridlari suvdagi eritmalarda oson gidrolizga uchraydi (**$AlCl_3$, $CrCl_3$, $HgCl_2$, $CuCl_2$**).

29.3. Xlorning kislorodli birikmalari

Xlor kislorod bilan bevosita birikmaydi, lekin uning qator oksidlari bor:

Cl_2O, ClO_2, ClO_3 va **Cl_2O_7.**

Xlor (I) oksidi – Cl_2O, sarg'ish qo'ng'ir gaz (qayn. harorati +3,8°C, qotish harorati -116°C). Saqlansa portlaydi, beqaror modda. **Cl_2O** – qutbli molekula.

Qizdirilganda, suyuq holatda kuydirilganda portlaydi:

$$2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2$$

Cl_2O ning suvda erishida gipoxlorit kislota hosil bo'ladi:

$$Cl_2O+H_2O= 2HClO$$

Gipoxlorit kislota juda kuchsiz kislota ($K=5\cdot10^{-8}$). Kislota beqaror bo'lgani uchun parchalanib atomar kislorod ajratadi:

$$HClO= HCl+O$$

Gipoxloritlar xona haroratida ishqorlar eritmasidan xlor o'tkazish orqali olinadi:

$$2NaOH+Cl_2= NaCl + NaClO+H_2O$$

Cl_2O kuchli oksidlovchi:

$$S + 2Cl_2O = 2Cl_2 + SO_2$$

Disproporsiyalanish reaksiyasiga kirishadi:

$$3Cl_2O + 6NaOH = 4NaCl + 2NaClO_3 + 3H_2O$$

HClO va uning tuzlari oksidlovchilar hisoblanadi. Ular ishqoriy sharoitda PbO va MnO_2 bilan oson ta'sirlashadi:

$$PbO + CaClOCl = PbO_2+CaCl_2$$

$$2HCl+ CaClOCl = Cl_2 +CaCl_2 +H_2O$$

Agar ular oksidlovchilar bilan ta'sirlashsa qaytaruvchi:

$$3KClO + 4KMnO_4 + 2H_2O = 4MnO_2 + 3KClO_3 + 4KOH$$

Gipoxloritlar katalizatorsiz parchalanib xloratlarga aylanadi:

$$3KClO = KClO_3 + 2KCl$$

1792-yilda Parij yaqinidagi **Javel** degan joyda **Bertole** gaz holatdagi xlorni kaliy gidroksidi va kaliy karbonat eritmasidan o'tkazib, quyidagi moddalarni oldi:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O$$

$$Cl_2 + 2K_2CO_3 + H_2O = KClO + KCl + 2KHCO_3$$

Bu aralashma javel suvi deyiladi.

$Ca(OH)_2$ dan Cl_2 o'tkazilsa xlorli ohak hosil bo'ladi.

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaClOCl + H_2O$$

CaClOCl ning parchalanish mexanizmi:

$$CaClOCl + CO_2 = CaCO_3\downarrow + Cl_2$$

Hosil bo'lgan xlor bakteriyalarni o'ldiradi.

$$2CaClOCl + H_2O + CO_2 = CaCl_2 + CaCO_3\downarrow + 2HClO$$

Cl_2O ni olish uchun simob (II) oksidiga xlor ta'sir ettiriladi:

$$2Cl_2 + HgO = HgCl_2 + Cl_2O$$

Xlor (IV) oksid – ClO_2. O'tkir hidli, sarg'ish- rangli, saqlansa o'z-o'zidan portlaydigan gaz (qayn. harorati 11 °C, qotish harorati -59 °C). ClO_2 to'g'ri keladigan kislota yo'q. Agar ClO_2 suvda eritilsa, xlorot va xlorat kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi:

$$2ClO_2+H_2O= HClO_2+HClO_3$$

Ishqorlar ishtirokida ClO_2 ni erishidan xloritlar va xloratlar hosil bo'ladi:

$$2ClO_2+2NaOH= NaClO_2+NaClO_3+H_2O$$

ClO_2 ni olish uchun natriy xloratga sulfat kislota ishtirokida oltingugurt(IY) oksidi ta'sir ettiriladi:

$$2NaClO_3+SO_2+H_2SO_4= 2NaHSO_4 +2ClO_2$$

tutovchi kislota deyiladi. O,1 n HCl eritmasining dissotsialanish darajasi 92 % lidir.

Xlorid kislota aktiv metallar (**Mg, Ca, Zn, Fe, Al** va boshqalar) bilan ta'sir qilganida vodorod ajratib xlorid kislotaning tuzlarini hosil qiladi:

$$Fe+2HCl=FeCl_2+H_2$$

Aktivligi kam metallar (**Cu, Ag, Hg, Au,** Pt) xlorid kislota bilan ta'sirlashmaydi. Aktivligi kam metallar (**Cu, Ag**) havo kislorodi ishtirokida konsentrlangan kislotaga ta'sir etadi:

$$Cu+4HCl+O_2=2CuCl_2+2H_2O$$

Xlorid kislotaning tuzlari xloridlar deb ataladi. Xloridlar suvda yaxshi eriydi. Kumush xlorid (**AgCl**), mis xlorid (**CuCl**), simob(I) xlorid (**Hg_2Cl_2**), qo'rg'oshin (II) xlorid (**$PbCl_2$**) suvda oz eriydi.

Konsentrlangan xlorid kislota unga oksidlovchilar (**MnO_2, PbO_2, $KMnO_4$** va boshqalar) ta'sir etganda qaytaruvchi hisoblanadi:

$$MnO_2+4HCl=MnCl_2+Cl_2+2H_2O$$

$CuCl_2$ katalizatorligida qizdirilganda vodorod xlorid kislorod ishtirokida ham oksidlanadi:

$$4HCl+O_2=2H_2O+2Cl_2$$

Aktivligi kam bo'lgan metallarning xloridlari suvdagi eritmalarda oson gidrolizga uchraydi (**$AlCl_3$, $CrCl_3$, $HgCl_2$, $CuCl_2$**).

29.3. Xlorning kislorodli birikmalari

Xlor kislorod bilan bevosita birikmaydi, lekin uning qator oksidlari bor:

Cl_2O, ClO_2, ClO_3 va **Cl_2O_7.**

Xlor (I) oksidi – Cl_2O, sarg'ish qo'ng'ir gaz (qayn. harorati +3,8°C, qotish harorati -116°C). Saqlansa portlaydi, beqaror modda. **Cl_2O** – qutbli molekula.

Qizdirilganda, suyuq holatda kuydirilganda portlaydi:

$$2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2$$

Cl_2O ning suvda erishida gipoxlorit kislota hosil bo'ladi:

$$Cl_2O+H_2O= 2HClO$$

Gipoxlorit kislota juda kuchsiz kislota ($K=5\cdot10^{-8}$). Kislota beqaror bo'lgani uchun parchalanib atomar kislorod ajratadi:

$$HClO= HCl+O$$

Gipoxloritlar xona haroratida ishqorlar eritmasidan xlor o'tkazish orqali olinadi:

$$2NaOH+Cl_2= NaCl + NaClO+H_2O$$

Cl_2O kuchli oksidlovchi:

$$S + 2Cl_2O = 2Cl_2 + SO_2$$

Disproporsiyalanish reaksiyasiga kirishadi:

$$3Cl_2O + 6NaOH = 4NaCl + 2NaClO_3 + 3H_2O$$

HClO va uning tuzlari oksidlovchilar hisoblanadi. Ular ishqoriy sharoitda PbO va MnO_2 bilan oson ta'sirlashadi:

$$PbO + CaClOCl = PbO_2+CaCl_2$$

$$2HCl+ CaClOCl = Cl_2 +CaCl_2 +H_2O$$

Agar ular oksidlovchilar bilan ta'sirlashsa qaytaruvchi:

$$3KClO + 4KMnO_4 + 2H_2O = 4MnO_2 + 3KClO_3 + 4KOH$$

Gipoxloritlar katalizatorsiz parchalanib xloratlarga aylanadi:

$$3KClO = KClO_3 + 2KCl$$

1792-yilda Parij yaqinidagi **Javel** degan joyda **Bertole** gaz holatdagi xlorni kaliy gidroksidi va kaliy karbonat eritmasidan o'tkazib, quyidagi moddalarni oldi:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O$$

$$Cl_2 + 2K_2CO_3 + H_2O = KClO + KCl + 2KHCO_3$$

Bu aralashma javel suvi deyiladi.

$Ca(OH)_2$ dan Cl_2 o'tkazilsa xlorli ohak hosil bo'ladi.

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaClOCl + H_2O$$

CaClOCl ning parchalanish mexanizmi:

$$CaClOCl + CO_2 = CaCO_3\downarrow + Cl_2$$

Hosil bo'lgan xlor bakteriyalarni o'ldiradi.

$$2CaClOCl + H_2O + CO_2 = CaCl_2 + CaCO_3\downarrow + 2HClO$$

Cl_2O ni olish uchun simob (II) oksidiga xlor ta'sir ettiriladi:

$$2Cl_2 + HgO = HgCl_2 + Cl_2O$$

Xlor (IV) oksid – ClO_2. O'tkir hidli, sarg'ish- rangli, saqlansa o'z-o'zidan portlaydigan gaz (qayn. harorati 11 °C, qotish harorati -59 °C). ClO_2 to'g'ri keladigan kislota yo'q. Agar ClO_2 suvda eritilsa, xlorot va xlorat kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi:

$$2ClO_2+H_2O= HClO_2+HClO_3$$

Ishqorlar ishtirokida ClO_2 ni erishidan xloritlar va xloratlar hosil bo'ladi:

$$2ClO_2+2NaOH= NaClO_2+NaClO_3+H_2O$$

ClO_2 ni olish uchun natriy xloratga sulfat kislota ishtirokida oltingugurt(IY) oksidi ta'sir ettiriladi:

$$2NaClO_3+SO_2+H_2SO_4= 2NaHSO_4 +2ClO_2$$

ClO_2 kuchli oksidlovchi bo'lgani uchun gazlamalarni oqartirishda ishlatiladi.

Xlorat kislota parchalanganda ClO_2 hosil bo'ladi:

$$3HClO_3 = 2ClO_2 + H_2O + HClO_4$$

ClO_2 – juda kuchli oksidlovchi, masalan fosforni ortofosfat kislotagacha oksidlaydi :

$$P + ClO_2 + 2H_2O = H_3PO_4 + HCl$$

$NaClO_2$ – oqartiruvchi modda sifatida ishlatiladi. Kir yuvish kukunlariga qo'shiladi. Og'ir metallarning xloritlari urilganda yoki qizdirilganda portlaydi.

Xlorit kislotaga to'g'ri keladigan angidridi Cl_2O_3 mavjud emas. $HClO_2$ faqat suvdagi eritmalarda mavjud. Bu kislota beqaror va kuchsiz kislotadir ($K=5*10^{-3}$).

Xlor trioksidi – ClO_3. Xlortrioksid xona sharoitida qoramtir qizil rangli suyuqlik (qayn. harorati 203 °C, qotish harorati 3,5 °C). Xlor trioksidning bug' holatda tarkibi ClO_3 ligi, suyuq holatda bo'lsa Cl_2O_6 ekanligi aniqlangan. Xlor trioksid olish uchun past haroratda ClO_2 ga ozon yuboriladi:

$$2ClO_2 + 2O_3 = 2ClO_3 + 2O_2$$

Xlor trioksidning suvda erishidan xlorat va perxlorat kislota hosil bo'ladi:

$$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_4 + HClO_3$$

ClO_3 portlaydi: $4ClO_3 = 2ClO_2 + Cl_2 + 4O_2$

Xlor(V) oksid olinmagan. Bu oksidga to'g'ri keladigan kislota xlorat kislota ham erkin holda olinmagan. Lekin xlorat kislota suvdagi eritmada 40 % gacha konsentratsiyada mavjuddir. Xlorat kislota kuchli kislotalar qatoriga kiradi. Uning 1 n eritmasi uchun dissotsialanish darajasu 79% hisoblanadi. 50% dan ortiq konsentratsiyali $HClO_3$ o'z-o'zidan portlaydi.

Xlorat kislota uning tuzlariga kuchli kislotalar ta'sir ettirib olinadi:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HClO_3$$

Xlorat kislota tuzlari rangsiz, qattiq moddalar, xona haroratida barqaror va suvda yaxshi eriydi. Uning tuzlaridan $KClO_3$ bertole tuzi katalizator ishtirokida (MnO_2) kislorod hosil qilib parchalanadi:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Agar bertole tuzi katalizatorsiz qizdirilganda parchalansa perxlorat kislota tuzlari va kaliy xlorid hosil qiladi:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

Xloratlarni olish uchun 60-70°C da ishqorlar eritmasiga gaz holatdagi xlor yuboriladi :

$$3Cl_2 + 6KOH = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

$KClO_3$ past haroratda suvda yomon erigani uchun eritmani sovitish orqali oson KCl dan ajratiladi.

$KClO_3$ rangsiz yaltiroq tuz, uning suyuql. harorati 258 °C gat eng. O °C da 100 g suvda 3,3 g **$KClO_3$** eruydi, 100 °C da bo'lsa 100 g suvda 56,2 g **$KClO_3$** eriydi.

Gugurt ishlab chiqarish, Bengal olovi va portlovchi moddalar tayyorlashda ishlatiladi.

Bertole tuziga oltingugurt aralashtirilib chinni havonchada aralashtirilsa kuchsiz portlash ro'y beradi:

$$3S + 2KClO_3 \xrightarrow{\text{kuchsiz portlash}} 2KCl + 3SO_2$$

Kushsiz portlash bertole tuziga fosfor va ko'mir qo'shilganda ham ro'y beradi:

$$6P + 5KClO_3 = 3P_2O_5 + 5KCl$$

$$3C + 2KClO_3 = 3CO_2 + 2KCl$$

Shakarni juda sekin bertole tuzi bilan aralashtirib va bir tomchi konsentrlangan sulfat kislota qo'shilsa yorug' alanga berib yonadi:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 8KClO_3 = 12CO_2 + 8KCl + 11H_2O$$

Ana shunda hosil bo'lgan olov Bengal olovi deyiladi.

Xlor (VII) oksidi – Cl_2O_7 toza holda moysimon rangsiz suyuqlik (qaynash harorati 83°C). Qattiq chayqatilsa yoki 120 °C gacha qizdirilsa portlaydi. **Cl_2O_7** suvda eriganida perxlorat kislota hosil bo'ladi:

$$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$$

Perxlorat kislota rangsiz suyuqlik (suyuql. harorati -102 °C) o'z-o'zidan portlash xossasiga ega. Eng kuchli kislotalardan ($K=10^{9}$) biridir. $KClO_4$ ga konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirilib olinadi:

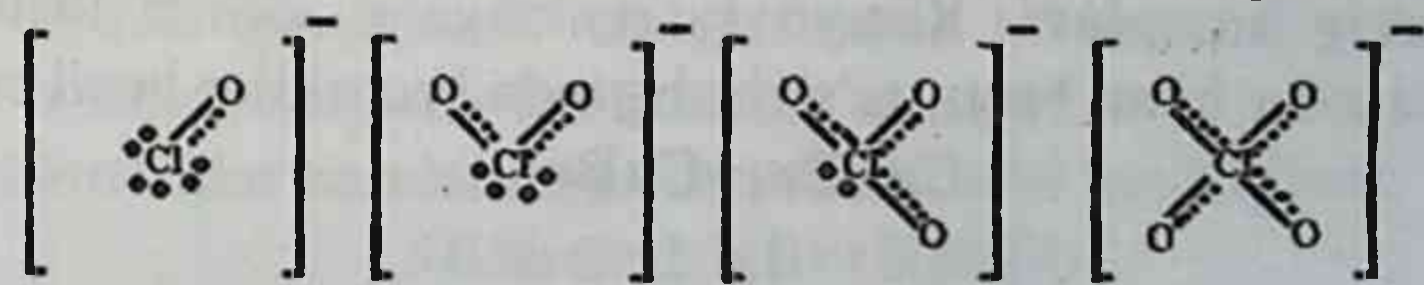
$$KClO_4 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_4$$

Xlor (VII) oksidini olish uchun perxlorat kislotaga fosfor (V) oksidi ta'sir ettiriladi:

$$P_2O_5 + 6HClO_4 = 2H_3PO_4 + 3Cl_2O_7$$

Perxloratlar portlovchi moddalar olishda ishlatiladi va ayniqsa raketa texnikasida keng qo'llaniladi.

Xlorning kislorodli kislotalari qatorida chapdan o'ngga kislota kuchi, barqarorlik va xlor atomlarining oksidlanish darajasi ortadi. Bu birikmalarning barchasida markaziy atom sp^3 gibridlangan:



O'ngdan chapga qarab bo'lsa oksidlovchilik xossalari ortib boradi. Gipoxloritlar har qanday muhitda oksidlovchi:

$$NaClO + 2KJ + H_2O = J_2 + NaCl + 2KOH$$

Xloratlarning oksidlovchilik xossasi ko'proq qattiq holda kuchliroq ko'rinadi:

$$KClO_3 + 3MnO_2 + 6KOH = KCl + 3K_2MnO_4 + 3H_2O$$

Ishlatilishi. Bertole tuzi gugurt ishlab chiqarishda, mushakbozlik anjomlari tayyorlashda, xalq xo'jaligining turli maqsadlari uchun kerak bo'ladi.

$Ca(ClO_3)_2$ g'o'za bargini to'kish uchun defoliant sifatida keng qo'llaniladi.

29.4. Brom

Brom. Tabiatda uchrashi. Bromni birinchi marta 1826-yilda J.Balar dengiz suvi tuzlari tarkibidan ajratib olgan. Dengiz suvidagi tuzlar tarkibida 0,01 % bromidlar uchraydi. Kaliyli minerallar tarkibida doimo brom bo'ladi.

Brom birikmalari tabiatda brom-argirit – **AgBr**, embolit – **Ag(Cl Br)** holatida mavjud.

Olinishi. Asosan bromidlarga xlor ta'sir ettirib olinadi. Xlor bromga nisbatan aktiv bo'lgani uchun u bromni birikmalaridan siqib chiqaradi:

$$2KBr+Cl_2=2KCl+Br_2$$

Bromidlarni elektroliz qilish orqali ham brom olish mumkin.

Laboratoriyada brom olish uchun bromidlarga konsentrlangan sulfat kislota va marganes(IV) oksidi kukuni ta'sir ettiriladi:

$$2NaBr+MnO_2+2H_2SO_4=MnSO_4+Br_2+Na_2SO_4+ 2H_2O$$

Xossalari. Brom odatdagi sharoitda qizg'ish qo'ng'ir rangli suyuqlik (suyuql. harorati -7,3 °C, qaynash harorati 58,8 °C) bo'lib, o'tkir va zaharli hidga ega. Brom bug'lari shilliq pardalarga kuchli ta'sir ko'rsatib yallig'laydi. Brom teriga tegsa yomon va tuzalmaydigan yaralar hosil qiladi.

Brom suvda kam eriydi (bromli suv), lekin organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Kimyoviy xossalari. Kimyoviy reaksiyalar xlorga nisbatan sust kirishadi. Metallar bilan brom ta'sirlashganda bromidlar hosil bo'ladi:

$$Ca+Br_2=CaBr_2$$

Brom vodorod bilan faqat yuqori haroratda ta'sir etadi, buning ustiga reaksiya qaytar hisoblanadi:

$$H_2+Br_2 \leftrightarrow 2HBr$$

Bromning kimyoviy xossalari xlorga o'xshab ketadi. Brom va suv ta'siridan giporomit kislota hosil bo'ladi:

$$Br_2+ H_2O=HBrO+HBr$$

Bromning ishqorlar bilan reaksiyasida odatdagi sharoitda gipobromitlar olinadi:

$$Br_2+2NaOH=NaBr+NaBrO$$

Agar brom ishqorlarda qaynatilsa, bromat kislotaning tuzlari hosil bo'ladi:

$$3Br_2+6NaOH= 5NaBr+NaBrO_3+ 3H_2O$$

Konsentrlangan nitrat kislota bromni $HBrO_3$ gacha oksidlaydi, o'zi esa azot (II) oksidigacha qaytariladi:

$$3Br_2+1OHNO_3=6\ HBrO_3+1ONO +2H_2O$$

Bromid kislota va uning tuzlari. Vodorod bromid o'tkir hidli rangsiz gaz (suyuql. harorati -88 °C, qaynash harorati -66,7 °C) modda . Suvda yaxshi eriydi. Bir litr suvda 600 litr vodorod bromid eriydi.

Vodorod bromid olish uchun PBr_3 ning gidrolizlanish reaksiyasidan foydalaniladi:

$$PBr_3+3H_2O=H_3PO_3+3HBr$$

Ishqoriy va ishqoriy-yer metallari bromidlari ion bog'lanishli tabiatga ega. AgBr, $PbBr_2$ kabi HBr tuzlari eruvchanligi juda oz.

Vodorod bromid havo kislorodi ta'sirida oson oksidlanadi va erkin brom hosil qiladi:

$$4HBr+O_2=2Br_2+2H_2O$$

Vodorod bromidning qaytaruvchanlik xossalari ancha kuchli hisoblanadi. HBr konsentrlangan sulfat kislota bilan ta'sirlashganda SO_2 gazi hosil bo'ladi:

$$2HBr+H_2SO_4=SO_2+Br_2+2H_2O$$

Bromning kislorodli birikmalari. Bromning oksidlaridan Br_2O, BrO_2, BrO_3 ma'lum. Br_2O_3 va Br_2O_7 olinmagan. **HBrO** gipoxlorit kislotaga o'xshash olinadi.

Brom (I) oksidi qizil - jigarrangli suyuqlik (suyuql. harorati -17 °C). Beqaror birikma hatto – 40°C dayoq parchalanadi. Bu oksidning suvda erishidan gipobromit kislota hosil bo'ladi. Gipobromitlar va bromatlar bromga ishqorlar ta'sir ettirib olinadi.

Gipobromitlar parchalanganda bromatlarni hosil qiladi:

$$3KBrO=2\ KBr+KBrO_3$$

Bromatlar olish uchun (xlorga o'xshash) bromning ishqorlardagi qaynoq eritmasi elektrolizga uchratiladi.

Bromga xlorli suv ta'sir ettirilganda $HBrO_3$ olinadi:

$$Br_2+6H_2O+5Cl_2=2HBrO_3+10\ HCl$$

$HBrO_3$ eritmada ancha barqaror kislota, uning konsentratsiyasi 50% ga yetkazilishi mumkin. Bromatlar kislotali sharoitda kuchli oksidlovchilardir:

$$6FeSO_4+KBrO_3+3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3+KBr+3H_2O$$

Agar bromidlarga kislotali muhitda bromatlar ta'sir ettirilsa, erkin brom hosil bo'ladi. Bu reaksiya analitik kimyoda qaytaruvchilar miqdorini aniqlashda (bromatometriya) ishlatiladi:

$$KBrO_3+5KBr+6HCl=3Br_2+6KCl+3H_2O$$

Bromatlarning ishqoriy sharoitda ftor bilan oksidlanishidan perbromatlar olingan:

$$NaBrO_3+F_2+2NaOH=NaBrO_4+2NaF+H_2O$$

Perbromat kislota faqat suvdagi eritmada mavjud bo'lib, erkin holda olinmagan.

29.5. Yod

Yod. Dengiz o'simliklarini kulini tekshirish paytida 1811- yilda fransuz olimi Kurtua yodni ochgan. Yodni mustaqil element ekanligini 1815- yilda Gey-Lussak isbot qilgan va yod deb atagan.

Tabiatda uchrashi. Yod birikmalari ham kaliy va natriy tuzlari bilan birga uchraydi. Yod uzoq vaqtlargacha chili selitrasidan olingan. Bu tuzlar tarkibida yod periodatlar – KIO_4 va yodatlar – KIO_3 holatida uchraydi.

Dengiz suvida yod kam uchraydi. Dengiz karami – laminariya o'zida yod tuzlarini to'plash xossasiga ega. Bu o'tlarning kulidan yod tuzlari va so'ngra yod olinadi. Neftning burg'ilash suvlari tarkibida ham oz miqdorda yod bo'ladi.

Olinishi. Yod olish uchun uning tuzlariga xlor ta'sir ettirilib yodni siqib chiqarish reksiyasidan foydalaniladi:

$$2KI+Cl_2 = 2KCl+ I_2$$

Dengiz va neftning burg'ilash suvlari tarkibidagi yodidlar kulga aylantirilgandan so'ng MnO_2 va sulfat kislota bilan ishlov beriladi:

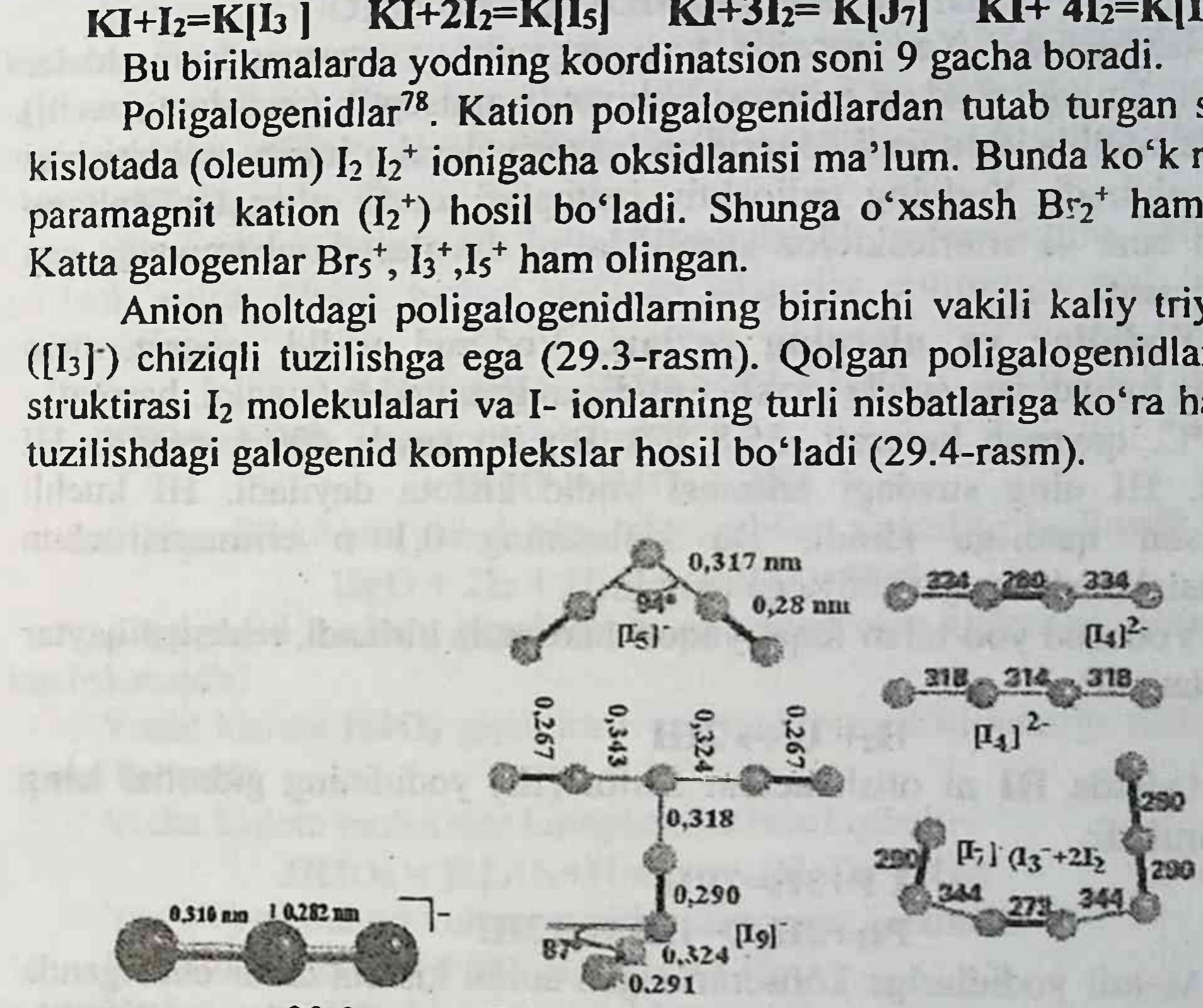
$$2NaI+MnO_2+3H_2SO_4= I_2 +2NaHSO_4+MnSO_4+2H_2O$$

Xossalari. Yod atomlari ikki atomli molekulalar hosil qiladi. Yod kristall tuzlishga ega bo'lgan qo'ng'ir-siyoh tusli qattiq modda (suyql.

harorati 113,5 °C, qayn. harorati 184 °C). Yod suvda juda oz eriydi. Xloroform, efir, spirtda yaxshi eriydi.

Yodning qaynash harorati yuqori bo'lishiga qaramasdan u odatdagi sharoitdayoq ucha boshlaydi. Yod kristallari qizdirilsa, suyuqlanmasdan bug'lanadi bug'i sovitilsa qattiq holatga o'tadi. Yodning bug'lari zaharli odamning shilliq pardalariga kuchli ta'sir etadi.

Yodning eruvchanligi **KI** eritmasida osonlashadi. Bunda kompleks birikma hosil bo'ladi:



29.3-rasm. Kaliy triodidin chiziqli strukturasi.
29.4-rasm. Poligalogenidlaming tuzilishi.

Kimyoviy xossalari. Galogenlar ichida eng aktivligi kam element. Yod metallar bilan oson ta'sir etadi. Yodidlar hosil bo'lishida anchagina issiqlik ajraladi:

$$2\,Na+I_2=2NaI \qquad Ca+I_2=CaI_2 \qquad 2\,Al+3I_2=2AlI_3$$

Yodning metallmaslar bilan birikmalari kovalent tabiatga ega:

---

[78] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 431.

$$2P+5I_2=2PI_5 \qquad Si+2I_2=SiI_4$$

Yodning suvda erishidan gipoyodit kislota (**HIO**) hosil bo'ladi:

$$I_2+H_2O=HI+HIO$$

Yod qaytaruvchi xossalari ancha kuchliligi uchun sulfat kislotani SO_2 gacha qaytaradi:

$$I_2+5H_2SO_4=2HIO_3+5SO_2+4H_2O$$

Yodga konsentrlangan nitrat kislota ta'sir qilganda ham yodat kislota (**HIO_3**) hosil bo'ladi:

$$3I_2+10\,HNO_3=6HIO_3+10NO+2H_2O$$

Ishlatilishi. Yod asosida turli organik va anorganik moddalar olinadi. Uning spirtdagi eritmasi tibbiyotda antiseptik (zararlantiruvchi) modda sifatida ishlatiladi. U teridagi bakteriyalarni o'ldirib, etni bitishini osonlashtiradi. Yodning radioaktiv izotoplari xavfli o'smalar, qalqonsimon bezi va arterioskleroz kasalliklarini davolashda ahamiyatga ega hisoblanadi.

Yodidlar va ularning tuzlari. Vodorod yodid rangsiz, nam havoda tutaydigan, suvda yaxshi eriydigan gaz modda (suyuql. harorati -50,8 °C, qaynash harorati -35,8 °C). Bir litr suvda 400 l atrofida HI eriydi. HI ning suvdagi eritmasi yodid kislota deyiladi. HI kuchli kislotalar qatoriga kiradi. Bu kislotaning 0,1 n eritmasi uchun dissotsialanish darajasi 95% ga tengdir.

Vodorod yod bilan faqat yuqori haroratda birikadi, reaksiya qaytar hisoblanadi:

$$H_2+I_2 \leftrightarrow 2HI$$

Odatda **HI** ni olish uchun fosfor (III) yodidining gidrolizi keng qo'llaniladi:

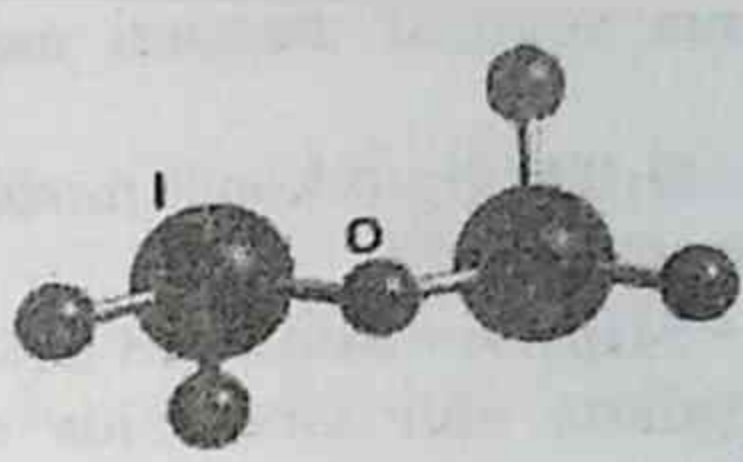
$$2P+3I_2=2PI_3$$
$$PI_3+3H_2O=H_3PO_3+3HI$$

Metall yodidlariga konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirilganda vodorod yodid olish mumkin emas, chunki hosil bo'lgan HI tezda oksidlanib qoladi:

$$2KI+H_2SO_4=K_2SO_4+2HI$$
$$2\,HI+H_2SO_4=I_2+2H_2O+SO_2$$

yodidlar **NaI, KI, NH_4I** suvda yaxshi eriydigan rangsiz kristall moddalardir. **AgI** suvda yomon eriydigan sariq kristall modda. **AgI** kristallari hatto **HNO_3** da ham erimaydi.

Yodning kislorodli birikmalari. Yodning uchta oksidi ma'lum. Bularga **I_2O, IO_2** va **I_2O_5** kiradi. Bularning ichida eng barqarori **I_2O_5** hisoblanadi (29.5-rasm).



29.5-rasm. I_2O_5ning fazoviy tuzilishi.

Yodning kislorodli kislotalariga: gipoiodit kislota –**HIO**, yodat kislota- **HIO_3** va peryodat kislota –**HIO_4** kiradi. Bu kislotalardan tashqari tarkibida suv tutadigan kislotalar ham ma'lum. Bularga mezaperiodat kislota - **$H_3IO_5(HIO_4 \cdot H_2O)$**, ortoperyodat kislota - **H_5IO_6 ($HIO_4 \cdot 2H_2O$)** ni ko'rsatish mumkin.

Gipoyodid kislota **HIO** juda beqaror bo'lib, eritmadagina mavjud bo'ladi, xolos. Uning tuzlari sovuqda ishqorlar eritmasiga yod ta'sir ettirib olinadi:

$$I_2 + 2KOH = KIO + KI + H_2O$$

KJO sovuqda disproporsiyalanadi:

$$3KIO = KIO_3 + 2KI$$

Gipoyodid kislota simob oksidni yod bilan aralashtirib olinadi:

$$HgO + 2I_2 + H_2O = 2HIO + HgI_2$$

Gipoyodid kislota gipobromit va gipoxlorit kislotaga nisbatan kuchsizroqdir.

Yodat kislota **HJO_3** gipoxlorit va gipobromit kislotalarga nisbatan ancha barqaror.

Yodat kislota molekular komplekslar hosil qiladi:

$$3HIO_3 = HJ_3O_8 + H_2O \qquad (HJO_3 \cdot J_2O_5)$$

Yod (V) oksidi oq kukun modda. Oson parchalanadi.

U oksidlovchi $5HI + HIO_3 = 3I_2 + 3H_2O$

Yodatlarga sulfat kislota ta'sirida olinadi:

$$NaIO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HIO_3$$

Yodni xlor ta'sirida oksidlashda ham yodatlar hosil bo'ladi:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$$

KIO_3 tuzi barqaror:

$$KI + 6KMnO_4 + 6KOH = KIO_3 + 6K_2MnO_4 + 3H_2O$$

$$3I_2 + 6KOH = KIO_3 + 5KI + 3H_2O$$

Peryodat kislotasi – **HIO_4** . Unga to'g'ri keladigan angidrid **J_2O_7** olinmagan.

$HIO_4 \cdot 2H_2O$ (H_5IO_6) ortoperyod kislotasi deyiladi.

Bu kislotadagi hamma vodorod atomlari metallga almashinishi mumkin.

Ag_5IO_6 tuzi ma'lum. H_5IO_6 gigroskopik modda. Bariy ortoyodatlarga sulfat kislota ta'sir ettirib olinadi:

$$Ba_5(JO_6)_2 + 5H_2SO_4 = 5BaSO_4 + 2H_5JO_6$$

Ortoperyodatlar yodatlarni xlor ishtirokida oksidlanganda ham hosil bo'ladi:

$$KJO_3 + Cl_2 + 6KOH = K_5JO_6 + 2KCl + 3H_2O$$

KJ ni ishqoriy muhitda elektroliz qilib ham ortoperiodatlar olish mumkin. Peryodatlarga tegishli tarkibida suv saqlovchi kislotalardan $HJO_4 \cdot 4H_2O$ olingan (H_9IO_8). Shunga o'xshash kompleks $H_2O \cdot HJO_4$ (H_5IO_4) birikma ham bor.

29.6. Astat

Astat. Astat tabiatda deyarli uchramaydi. Astat 1940- yilda sun'iy yo'l bilan olingan. Agar vismut atomlariga α - nurlar ta'sir ettirilsa, astat hosil bo'ladi:

$$_{83}^{209}Bi + {}_2^4He \rightarrow {}_{85}^{211}At + 2{}_0^1n$$

$_{83}^{211}At$ ning yarim yemirilsh davri 7,2 soat. Astat so'zi ham yunoncha "**beqaror**" degan ma'noni beradi.

Astatda metallik xossalar ustun turadi. Astatning yarim yemirilish davri juda kichik , uning xossalarini o'rganish juda qiyin.

Astat birikmalari elektroliz qilinganda katodda astat ajraladi. Uning ko'p xossalari galogenlarnikiga o'xshab ketadi. Astat ham benzolda yaxshi eriydi. Kumush astatid –**AgAt** suvda erimaydi. Astatning kuchli kislotali eritmalariga H_2S ta'sir ettirilsa, u At_2S holda cho'kadi. Astat o'z birikmalarida -1,+1 va +5 oksidlanish darajasiga ega bo'ladi. Uning +7 oksidlanish darajasiga ega bo'lgan birikmasi hanuzgacha olinmagan.

29.7.Galogenlarning o'zaro hosil qilgan birikmalari

Galogenlarning o'zaro hosil qilgan birikmalari juda xilma-xil ekanligini ta'kidlash zarur. Bulardan xlor (III) ftorid ClF_3 suyuq modda (suyuql. harorati -83 °C, qayn. harorati +12 °C). ClF_3 – sanoatda ftor bilan xloming (250 °C da) o'zaro ta'siridan olinadi:

$$Cl_2+3F_2= 2ClF_3$$

Agar jarayonda xlor mo'l olinsa xlormonoftorid – **ClF** hosil bo'ladi. **ClF**– gazsimon modda (suyuql. harorati -154 °C, qayn. harorati -100,8 °C).

Agar bromga bevosita ftor ta'sir ettirilsa, brom (III) ftorid BrF_3 hosil bo'ladi:

$$Br_2+ 3F_2= 2BrF_3$$

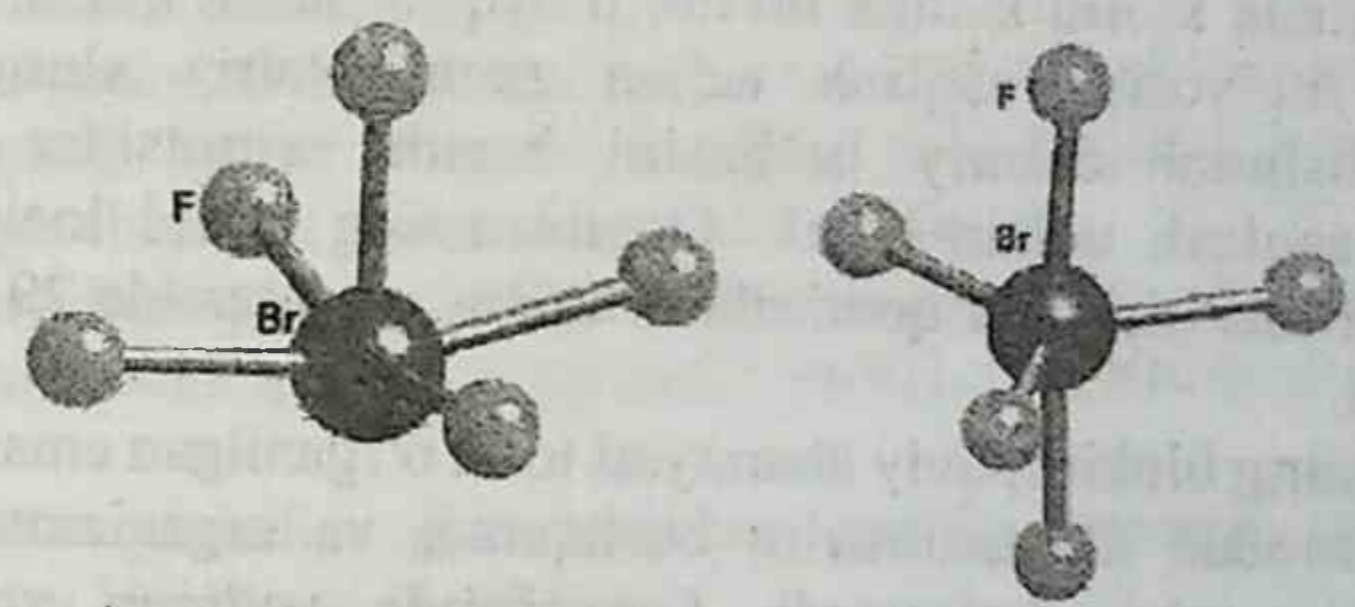
Brom (III) ftorid qizil rangli suyuqlik (suyuql. harorati 9 °C, qaynash harorati 126 °C). Galogenlarning yuqoridagi ftorli birikmalari suv va organik moddalar ta'sirida oson portlash xossasiga ega.

Brom (V) ftorid –BrF_5 va IF_5 rangsiz moddalar. IF_5 (suyuql. harorati 9,6 °C) qattiq modda hisoblanadi. BrF_5 uchun ikki xil tuzilsh ma'lum (29.6-rasm).

Seziy ftoridning BrF_3 bilan ta'siridan anion holatdagi poligalogenidlar olinadi:

$$CsF+BrF_3=Cs[BrF_4]$$

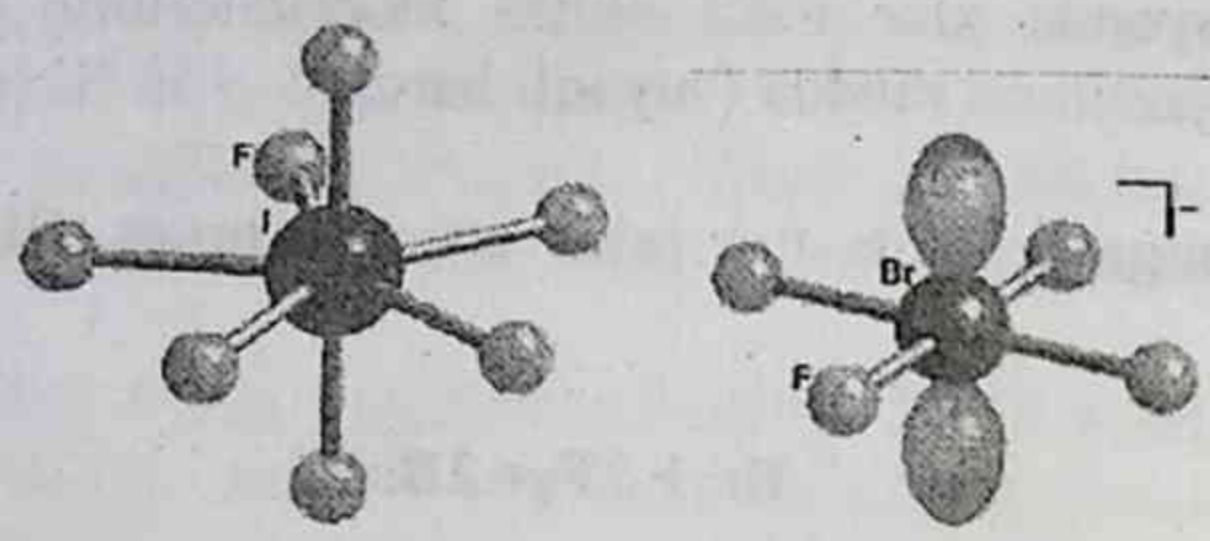
$[BrF_4]^-$ tekis kvadrat tuzilishga ega. Shunga o'xshash qator birikmalar ma'lum. Ularda galogenlar birikmalar anion holatida.



29.6-rasm. BrF_5 molekulasining turlicha tuzilishi.

Xlor va yodda ftor bilan +7 oksidlanish darajasiga ega bo'lgan birikmalar ham keyingi paytlarda olingan. IF_7, IO_3F , BrF_7 birikmalari reaksion qobiliyati juda yuqori bo'lgan birikmalardir. Masalan, yod geptaftoridning suv bilan ta'siridan yodning kislorodli kislotalari(H_5IO_6) olinadi. Quyida BF_5 va BrF_4^- ionning tuzilishi berilgan (29.7-rasm):

$$IF_7+6H_2O=H_5IO_6+7HF$$



29.7-rasm. IF_7 molekulasining va $[BrF_4]^-$ ionning tekis kvadrat tuzilishi.

29.8. Galogenlar birikmalarining tibbiyotdagi ahamiyati

Galogenlar muhim biokimyoviy ahamiyatga ega. Ftor suyak va tish emalining tarkibiga kiradi. Odam organizmida 2,6 g gacha ftor bo'ladi. Organizmga ftor asosan ichimlik suvi bilan kiradi. Ichimlik suvida ftorning miqdori 1-1,5 mg/ ml ni tashkil etishi kerak. Organizmda ftorning yetishmasligi yoki ortiqchaligi tish kasalligiga sabab bo'ladi.

Xlor bo'lsa organizmda xlorid ioni (Cl^-) shaklida bo'ladi. Xlorid ioni to'qima hujayralarida elektr o'tkazuvchanlikni ta'minlaydi. Me'da shirasi tarkibida xlorid kislota bo'lib, u ovqatni hazm qilish, fermentlar faoliyatini me'yorida saqlash uchun zarur. Natriy xlorid qonning osmotik bosimini doimiy bo'lishini hamda eritrotsitlar faoliyatini me'yorida saqlash uchun kerak. Organizmning xlorid ioniga bo'lgan ehtiyoji osh tuzi hisobiga qondiriladi. Odam organizmida 29 g ga yaqin xlor bo'ladi.

Bromning biokimyoviy ahamiyati to'la o'rganilgan emas.

Yod modda almashinuvini boshqaradi va organizmning to'g'ri rivojlanishiga ta'sir ko'rsatadi. Organizmda yodning yetishmasligi bo'qoq kasalligiga olib keladi. Elementar yod mikroblarni o'ldirish xossasiga ega, yaralarga surtish uchun uning spirtli eritmasi ishlatiladi.

Tabiatda galogenlarning birikmalari dori moddasi sifatida keng qo'llaniladi. Natriy xloridning 0,9% li eritmasi izotonik eritma deyiladi va organizm ko'p suyuqlik yo'qotganda qonga quyiladi. Kalsiy xlorid qon to'xtatuvchi modda sifatida hamda allergiya, shamollashga qarshi ishlatiladi. $CaCl_2$ magniy tuzlari bilan zaharlanganda ham qo'llaniladi.

Ammoniy, kaliy, natriy bromidlar asab kasalliklarida tinchlantiruvchi vosita sifatida ishlatiladi.

Kalsiy yodid ko'z kasalliklarida (glaukoma, katarakta) va simob tuzlari bilan zaharlanganda tavsiya etilgan.

Galogenlarning xilma-xil organik birikmalari turli kasalliklarni davolashda dori moddasi sifatida ishlatiladi.

29-bobga tegishli savol va masalalar

1. Ftor va xlor atom tuzilishlariga asoslanib, ularning birikmalarida necha valentli bo'la olishligini ko'rsating.

2. Galogenlarning laboratoriyada va sanoatda olinish reaksiyalarining tenglamalarini yozing.

3. Galogenlarning suv bilan hamda sovuq va qaynoq ishqor eritmalari bilan reaksiyasi tenglamalarini yozing.

4. Galogenovodorodlarning olinish usullarini misollarda ko'rsating. HJ ni odatdagi kislotalar olish usullari bilan hosil qilib bo'lmasligini tushuntiring.

5. 300^0C haroratda quyidagi muvozanatda turgan sistemada HJ ning

$$2HJ \rightarrow H_2+J_2$$

termik dissotsialanish darajasi 20%, muvozanat holatidagi konsentratsiyasi 0,96 mol /l bo'lsa, H_2 va J_2 ning muvozanat holatidagi konsentratsiyasini hisoblang. (J: 0,12 mol /l).

6. Marganes (IV) oksidiga necha ml 2 M xlorid kislota eritmasini ta'sir ettirganda, ajralib chiqqan xlor bilan kaliy yodid eritmasidan 25,4 g yodni siqib chiqarish mumkin bo'ladi? (J:200ml).

7. Quyidagi qatorda kislotalarning barqarorligi, oksidlovchilik va kislotalik xossalari qanday o'zgaradi? $HOCl \rightarrow HOCl_2 \rightarrow HClO_3 \rightarrow HClO_4$.

8. 168 g kaliy gidroksididan qancha bertole tuzini olish mumkinligini hisoblang. (J: 61,2 g).

9. Kalsiy karbonat, natriy xlorid va suvdan foydalangan holda qanday qilib xlorli ohak olish mumkin? Reaksiya tenglamalarini yozing. Bunda qanday qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'ladi?

10. Quyidagi reaksiyalarni tugallang va tenglashtiring:

a) $F_2 + NaOH \rightarrow$

b) $K_2CO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$

d) $KMnO_4 + HCl \rightarrow$

e) $HClO_3 + HCl \rightarrow$

f) $NaCl + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

g) $NaCrO_2 + Br_2 + NaOH \rightarrow$
h) $Ca(OH)_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow$
i) $KJ + H_2SO_{4\,(konts)} \rightarrow$
j) $J_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
k) $BrCl_5 + H_2O \rightarrow$
l) $J_2 + HNO_{3\,(konts)} \rightarrow$
m) $KBr + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

11. Dori moddalar sifatida ishlatiladigan quyidagi galogenlar birikmalarining qanday maqsadlarda ishlatilishini ayting. HCl, NaCl, $CaCl_2$, NH_4Br, KBr, NaBr, J_2, KJ.

12. Galogenlar oksidlarining olinish reaksiyalarini yozing.

13. HJO_3 ni erkin yoddan, marganes (IV) oksididan hamda suvdan foydalanib, qanday hosil qilish mumkin? Tegishli reaksiya tenglamalarini yozing.

14. Quyidagi o'zgarishlarni amalga oshiruvchi reaksiya tenglamalarini yozing. $KCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow KClO_3 \rightarrow KClO_4 \rightarrow Cl_2O_7 \rightarrow ClO_2$.

15. Xloming kislorodli kislotalari struktura formulalarini yozing.

16. 2 n 250 ml natriy gidroksid eritmasini neytrallash uchun vodorod xlorid gazidan (n.sh.) qancha hajm kerakligini hisoblang. (J: 11,2 l).

17. 25 ml 2,5 M xlorid kislota eritmasini tayyorlash uchun 6,0 M eritmadan necha ml kerakligini hisoblang. (J: 10,4 ml).

18. Cl_2, Br_2, J_2 larning natriy tiosulfat bilan reaksiyalari tenglamasini tuzing.

19. $AgCl + KJ = AgJ + KCl$

Mana shu reaksiyaning borishi yoki bormasligini asoslang.

20. F_2 va Cl_2 molekulalari tuzilishini izohlang. Qaysi molekula mustahkamroq?

21. F, Cl, Br, J qatorda ionlanish energiyasi qanday o'zgaradi?

22. Qaysi oksidlanish darajasida galogenlar faqat:

a) qaytaruvchi, b) oksidlovchi, d) ham oksidlovchi, ham qaytaruvchi bo'ladilar?

23. $ZnCl_2$ va $SiCl_4$ larning gidrolizlanish tenglamalarini yozing.

24. Quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tugallang:

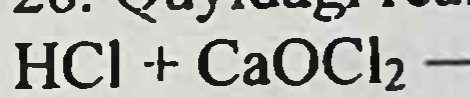
a) $HCl_{(konts)} + PbO_2 \rightarrow$ b) $Cl_2 + KOH \rightarrow$ d) $HCl_{(konts)} + KClO_3 \rightarrow$

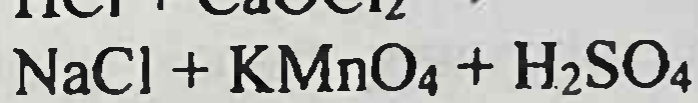
25. Xloming suv bilan reaksiyasining molekular va ionli tenglamalarini yozing. Shu sistemaga: a) kislota, b) ishqor, d) natriy xlorid qo'shilganda muvozanat qaysi tarafga siljishini ko'rsating.

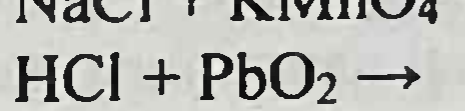
26. 100 ml 36% li ($p = 1,18$ g/sm^3) xlorid kislota 50 g kaliy permanganat bilan reaksiyaga kirishganda ajralib chiqqan gaz hajmini (n.sh.) hisoblang.

27. Tarkibida HCl va HBr tutgan 20 ml eritmani neytrallash uchun 5 ml 0,4 n ishqor eritmasi sarflangan. Xuddi shu hajmli kislotalar eritmasiga kumush nitrat eritmasi qo'shilganda 0,3315 g cho'kma hosil bo'lgan. Dastlabki eritmadagi kislotalarning molyar konsentratsiyalarini aniqlang.

28. Quyidagi reaksiyalarda xlorning olnishini yozing.

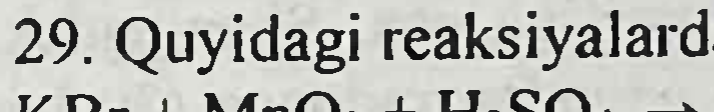

$HCl + CaOCl_2 \rightarrow$

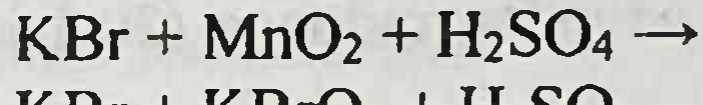

$NaCl + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

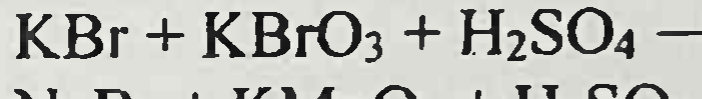

$HCl + PbO_2 \rightarrow$

Tenglamalar koeffitsiyentlarini yarim reaksiyalar usulida toping.

29. Quyidagi reaksiyalarda bromning olinishini yozing.


$KBr + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$


$KBr + KBrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$


$NaBr + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

Yarim reaksiyalar usulida tenglashtiring.

30-bob. 18-GURUH ELEMENTLARINING TAVSIFI

Bu guruh elementlari inert gazlar yoki nodir gazlar deyiladi. Ularga geliy, neon, argon, kripton, ksenon va radon kirib, ular nodir gazlar yoki inert gazlar deb ataladi. Shu paytgacha geliy, neon va argon birikmalari olinmagan. Bu guruh elementlari gazlar qatoriga kirsa ham ularning molekulalari tarkibida faqat bittadan atom bor.

Geliydan tashqari bu guruh elementlarining tashqi qavatidagi elektronlar soni 8 taga teng. Bunday atomlar tashqi qavati juda barqaror hisoblanadi.

Inert gazlar yuqori ionlanish potensialiga ega. Shuningdek atom radiusi va odatdagi sharoitdagi zichligi neondan radonga (30.1-jadval) qarab ortib boradi.

Nodir gazlarning eng muhim kattaliklari

30.1-jadval

Asosiy kattaliklar	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Atom massa	4,002	20,98	39,94	83,80	131,30	[222]
Valent elektronlar	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$
Atom radiusi	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,22
Gazning zichligi, g/l	O,18	1,90	1,78	3,71	5,85	9,73
Ionlanish energiyasi, eV	24,59	21,57	15,76	14,00	12,13	10,78
$E^o \rightarrow E^+$						
Suyuqlikka aylanish harorati °C	-268,9	-246,O	-185,9	-153,2	-108,1	-61,9
Qotish har.°C	-271,4	-248,6	-189,3	-157,4	-111,8	-71
Havodagi miqdori, hajm %	0,0005	0,0016	0,93	10^{-4}	10^{-5}	10^{-12}

Inert gazlar ichida eng past suyuqlikka aylanish va qotish harorati geliyda kuzatiladi. Hajmiy jihatdan argon havoda 0,93 % ni tashkil etadi. Qolgan inert gazlar birmuncha kam tarqalgan.

30.1. Geliy, neon va argon

1868 -yilda astronomlar P.Janson va D.Loker tomonidan quyosh spektrini o'rganish jarayonida ochilgan. Spektrlardagi yangi chiziq (to'q sariq) yangi kimyoviy element deb qabul qilingan. Keyinchalik Ramzay shunday spektrga ega bo'lgan moddani yerda borligini topdi va u geliy deb ataldi (yunoncha "geluos" –quyosh).

Xossalari jihatidan molekular vodorodga o'xshab ketadi. Geliy gaz modda (suyuql. harorati -269 °C, qaynash harorati -272 °C – $2,5 \cdot 10^3$ kPa). Bir l suvda 10 ml atrofida geliy eriydi.

Odatdagi sharoitda inert gaz, lekin kuchli qo'zg'atilsa molekular geliy ionini (He_2^+) hosil qiladi.

Yulduzlarda, quyoshda, kometalarda geliy borligi aniqlangan. Quyosh va yulduzlarda vodorodning geliyga aylanish termoyadro reaksiyasi sodir bo'ladi:

$$4_1{}^1H \rightarrow {}_2{}^4He + 2_+\beta + 2\gamma$$

Suyuq geliy fizikada juda past haroratli muhit hosil qilish uchun ishlatiladi. Gazsimon geliy metallarni payvand qilishda inert muhit sifatida, oziq-ovqat sanoatida konservant sifatida ishlatiladi.

Neon va argon. Neon ham juda past suyuql. haroratiga (-248,6 °C) va qayn. haroratiga -245,9 °C ega bo'lgan element. Neonni eruvchanligi ancha yuqori.

Neon ham molekular neon ionini (Ne_2^+) kuchli qo'zg'atilganda hosil qiladi. Neon fotoelementlar tayyorlashda, yoritgichlar yasashda ishlatiladi.

Tabiatda neonning uchta barqaror izotopi mavjud: ^{20}Ne, ^{21}Ne va ^{22}Ne.

Oddiy modda holatida argonning suyuql. harorati (-189,3°C) va qaynash harorati (-185,9°C) ancha yuqori. Argonning adsorbsiya qilish xossasi ham kuchliroq.

Argon ba'zi moddalarning mag'ziga singib ketib birikmalar hosil qiladi. Suv, fenol, toluol tarkibida ana shunday birikmalar hosil bo'lishi kuzatilgan. -42,8 °C da parchalanadigan $Ar \cdot 6H_2O$ tarkibli argon gidrati ma'lum.

Argon metallurgiya va kimyoviy jarayonlarda ishlatiladi. Argonli payvandlash ayniqsa aluminiy qotishmalarini ulashda, elektrotexnikada, yadro energetikasida keng qo'llaniladi.

Argonning ham uchta barqaror izotoplari: ${}_{18}{}^{40}Ar$ (99,600%), ${}_{18}{}^{38}Ar$ (0,063%) va ${}_{18}{}^{36}Ar$ (0,037%) ma'lum.

Olinishi. Nodir gazlarni olish uchun suyuq havo fraksion haydaladi. Qaynash haroratiga qarab havo haydalganda uch qismga bo'linadi:

– geliy (-269 °C), neon (-246 °C) va azot (-196 °C;
– argon (-186 °C, kislorod (-183 °C);
– kislorod, kripton (-153 °C) va ksenon (-108,1 °C).

Geliy va neon ko'mirda adsorbsiya va desorbsiya qilish usulida bir-biridan ajratiladi.

Argon ikkinchi fraksiyadan rektifikatsiya yo'li bilan ajratiladi. Kripton va ksenon uchinchi fraksiyadan ajratiladi.

30.2. Kripton guruhchasi elementlari

Kripton rangsiz, hisdsiz gaz. Bir litr suvda 110 ml 0 °C) argon eriydi. Argonga o'xshash suvda, fenol, toluol, atsetonda singish (klatrat) birikmalari hosil qiladi.

Bunday birikmalarga **$Kr \cdot 5,75\ H_2O$; $2,14\ Kr \cdot 12\ C_6H_5\text{-}CH_3$; $2,14\ Kr \cdot 12\ C_6H_5OH$** kiradi.

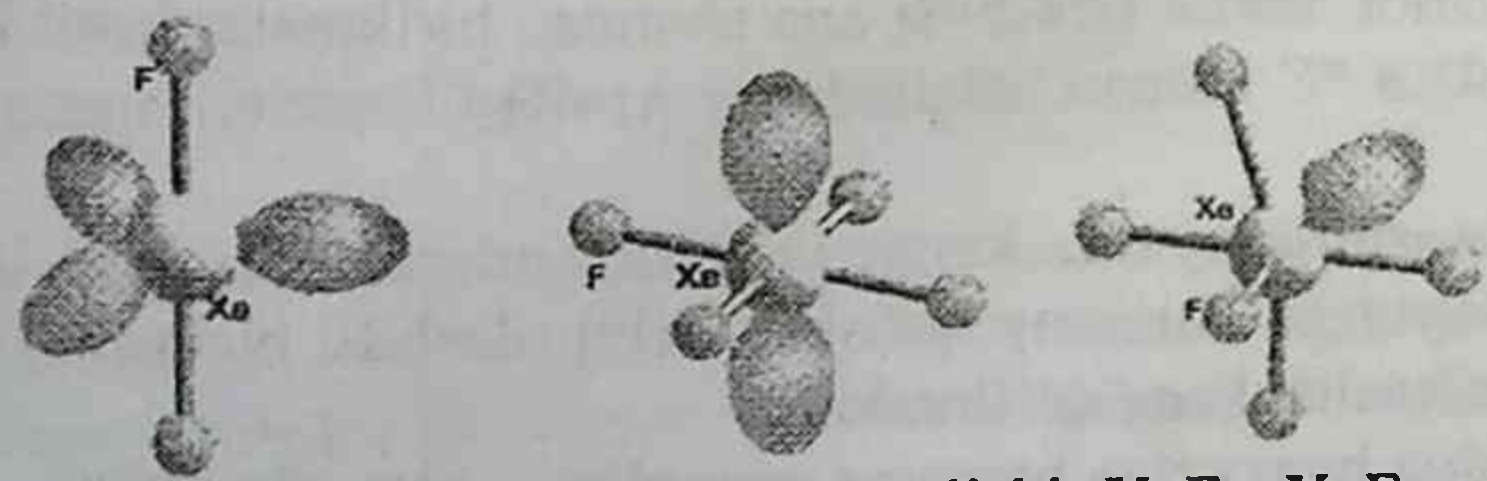
Kripton va atomar ftor elektr razryadi ta'sirida kripton (II) ftorid hosil qiladi. Bu modda o'tkir hidli rangsiz kristall, -30 °C da sublimatsiyalanadi. **KrF_2** suvda eriganida parchalanadi:

$$2\ KrF_2 + 2H_2O = 2Kr + 4HF + O_2$$

Erkin holda kripton elektr lampalarni to'ldirish uchun ishlatiladi. Kripton (II) ftorid esa ftorlovchi agent sifatida amaliyotda qo'llaniladi.

Ksenon. Ksenon molekulasining qutblanuvchanligi geliyga nisbatan 20 marta yuqori. Ksenon -112 °C da suyuqlanuvchi gaz modda. Ksenonning eruvchanligi, adsorbsiya qilish xususiyati ancha yuqori. Ksenon ftoridlari ksenonga ftor ta'sir qilib olinadi.

Ksenon (II) ftorid (**XeF_2**) kritall modda (suyuql. harorati 140 °C), **XeF_4** (suyuql. harorati 114 °C), **XeF_6** (suyuql. harorati 46 °C). Bu birikmalarning fazoviy tuzilishi 30.1-rasmda keltirilgan.



30.1-rasm. Ksenon birikmalarning tuzlishi: XeF_2; XeF_4 va XeF_5.

Ksenon(VI) oksidi (XeO_3) – oq qattiq modda, oson portlaydi. XeF_6 gidrolizlanishida hosil bo'ladi:

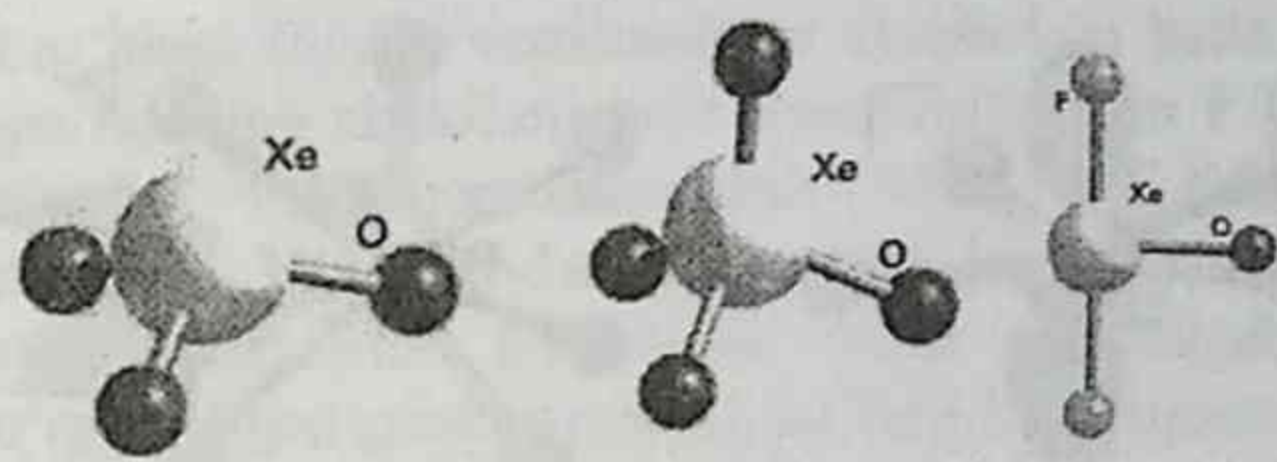
$$XeF_6+H_2O=XeOF_4+2HF$$

$$XeOF_4+2H_2O=XeO_3+4HF$$

$$6XeF_4+12H_2O=2XeO_3+4Xe+3O_2+24HF$$

Ksenon (VIII) oksidi -XeO_4 , odatdagi sharoitda gaz modda(30.2-rasm). Suvsiz sulfat kislotaga bariy ksenat ta'sir ettirib olinadi:

$$Ba_2XeO_6+2H_2SO_4=2BaSO_4+XeO_4+2H_2O$$



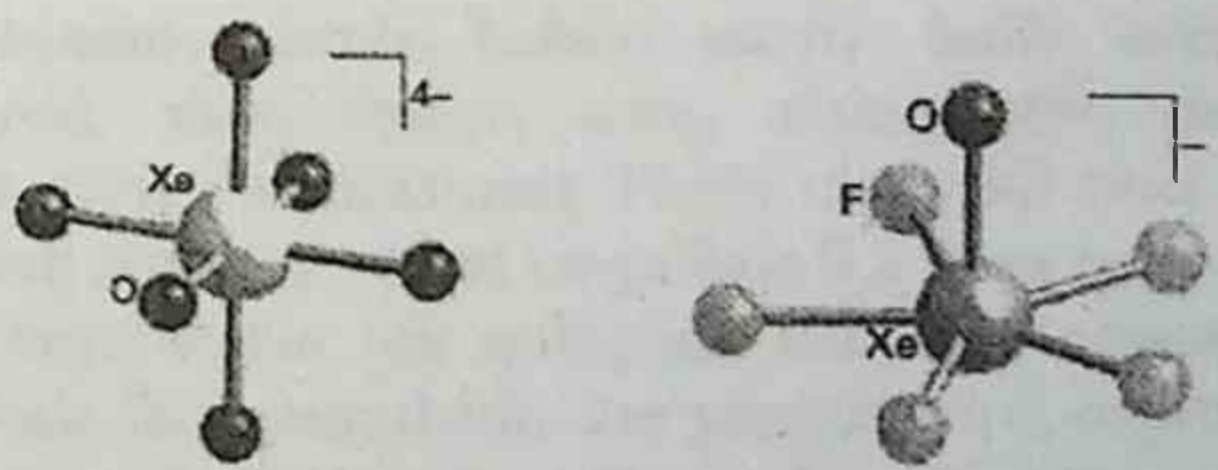
30.2-rasm.Ksenon oksidlarining fazoviy tuzilishi: XeO_3; XeO_4, va $XeOF_2$.

$Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$, $Ba_2XeO_6 \cdot 1,5H_2O$ tuzlari barqaror, lekin suvda erimaydi.

Kseninng kislorodli birikmalari[79]. XeO_3 birikmalari asosida uning oksianioni H_2XeO_4 yoki $HXeO_4^-$ olingan. Bu birikmaning disproporsiyalanish va suvda oksidlanishidan reaksiyasi asosida perksenat ioni hosil bo'lgan:

$$2HXeO_4+(aq)+2OH^-(aq)=XeO_4^{2-}(aq)+Xe(g)+2O_2+2H_2O(s)$$

XeO_4^{2-} anioni oktaedrik tuzilishga ega. $XeOF_4$ birikmalardan foydalangan holda pentagonal piramidal tuzilishga ega bo'lgan XeO_5F^- anion olingan (30.3-rasm).



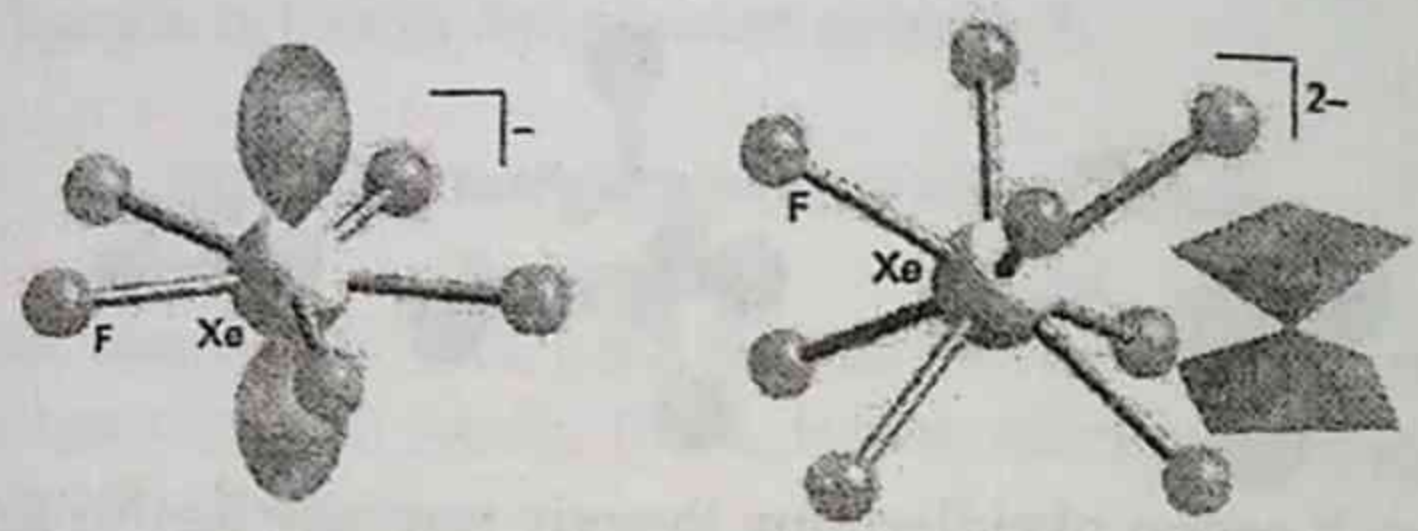
30.3-rasm. XeO_4^{2-} va XeO_5F^- anionlarining fazoviy tuzilishi.

[79] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 445.

Ksenon ftoridlarning reksiyalari. XeF_4 ning tetrametilammoniy ftoridi ta'sirida quyidagi birikmasi olingan:

$$XeF_4+[N(CH_3)_4]F=[N(CH_3)_4]^+[XeF_5]^-$$

Bu anion -$[XeF_5]^-$ tekis pentagonal tuzilishga ega. XeF_6 ni F- ionlari bilan ta'sirida XeF_7^- va XeF_8^{2-} ionlari olingan. Ayni ionlarning tuzilishi 30.4-rasmda berilgan



30.4-rasm. XeF_5 va XeF_8 ning tuzilishi.

Ksenon oksidlari qattiq qoldiq qoldirmaydigan portlovchi moddalar tayyorlashda, atom texnikasida, shuningdek ftorlovchi va oksidlovchi agentlar sifatida keng qo'llanilmoqda.

31-bob. BIOGEN ELEMENTLAR KIMYOSI

Yerning kimyoviy tarkibini, kimyoviy elementlarning yerda tarqalish va taqsimlanish qonuniyatlarini hamda ularning o'zgarish sharoitlarini geokimyo fani o'rganadi. Bu fan geologiya va mineralogiya kabi fanlar bilan uzviy bog'langan. U kimyoviy qonunlarga tayangan holda yer qobig'idagi foydali qazilmalarni aniqlashda katta ahamiyatga ega. Geokimyo fanining shakllanishida amerikalik olim **F.Klark**(1847-1931), rus olimlari **V.I.Vernadsky**(1863-1945), **A.E.Fersman**(1883-1945), o'zbek olimi **H.A. Abdullayev** katta hissa qo'shganlar. Yer qobig'ida tirik organizmlar ishtirokida sodir bo'ladigan kimyoviy jarayonlarni o'rganadigan geokimyoning bo'limi biogeokimyo deyiladi.

Yer yuzasining o'simliklar va tirik organizmlar bilan egallangan qismi biosfera deyiladi.

V.I.Vernadskiy ta'rifiga ko'ra, biosfera – tirik organizmlar va kosmik nurlar bilan qayta ishlangan ma'lum darajada ta'mirlangan muhit bo'lib hayotga moslashgandir. Uning yuqori chegarasi (troposfera) 12-15 km balandlikda, quyi chegarasi (litosfera)- 5 km chuqurlikda joylashgan. Biosfera o'z ichiga atmosferaning quyi qismini, gidrosferaning hammasini, litosferaning yuqori qismini oladi.

31.1. Tabiatda biogen elementlarning tarqalishi

Kimyoviy elementlarning yer qobig'ida tarqalishi turlicha. Yer qobig'ini nisbatan kam elementlar hosil qilgan. Yer qobig'ining 50% ni kislorod, 25% ni kremniy tashkil etadi. 18 ta element – **kislorod, kremniy, aluminiy, temir, kalsiy, natriy, kaliy, magniy, vodorod, titan, uglerod, xlor, fosfor, azot, oltingugurt, marganes, ftor, bariylar** yer qobig'i massasining 99,8% ni tashkil etadi. Qolgan barcha elementlarning massa ulushlari birgalikda 0,2 % ga teng.

Tirik organizmlar yer qobig'ida kimyoviy elementlarning qayta taqsimlanishida faol qatnashadi. Yer yuzasida tirik organizmlar faoliyati natijasida turli miqdorda minerallar, tabiiy kimyoviy moddalar hosil bo'ladi. Masalan, suyakli tirik organizmlar atrof - muhitdan kalsiyni ajratib olib o'z tanasiga yig'adi. Tog' jinslari, masalan, temir rudasi hosil bo'lishida mikroorganizmlar faoliyati natijasi ekanligi aniqlangan.

A.P.Vinogradov bo'yicha kimyoviy elementlarning (mass. %) yer qobig'ida, tuproqda, dengiz suvida, o'simliklar va hayvonlar tarkibidagi miqdori

31.1-jadval

E	Yer qobig'i	Tuproq	Dengiz suvi	Osimliklar	Hayvonlar
O	49,4	49,0	85,82	70,0	62,4
Si	27,6	33,0	$5\cdot10^{-5}$	O,15	$1\cdot10^{-5}$
Al	7,45	7,12	$1\cdot10^{-6}$	0,02	0,01
Fe	5,0	3,8	$5\cdot10^{-6}$	0,02	0,01
C	0,15	2,0	0,02	18	21
Ca	3,5	1,37	0,04	0,3	1,9
K	2,5	1,36	0,038	0,3	0,27
Na	2,6	0,63	1,06	O,o2	0,1
Mg	2,0	0,6	0,14	0,07	0,03
Cr	0,02	O,019	-	$5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$
F	0,027	0,02	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$-$1\cdot10^{-5}$
Ti	0,6	0,46	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$
N	0,02	0,1	$1\cdot10^{-5}$	0,3	3,1
H	1,0	-	10,72	10	9,7
P	0,08	0,08	$5\cdot10^{-6}$	0,07	0,95
S	0,05	0,05	0,09	0,05	0,16
Mn	0,09	0,085	$4\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$
Zr	0,04	0,62	-	$5\cdot10^{-4}$	-
Sr	0,04	0,03	$1\cdot10^{-3}$	10^{-4}	$1\cdot10^{-3}$
Ba	O,04	0,04	$5\cdot10^{-6}$	10^{-4}	10^{-5}
Cl	0,048	0,01	1,89	10^{-2}	0,08
Zn	$5\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$
Ni	$1\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$
Cu	$1\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$
B	$3\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$
Li	$5\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$	$1,5\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$
I	$3\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-5}$	10^{-5}-10^{-4}
Mo	$1,5\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-7}$	$2\cdot10^{-5}$	10^{-6}-10^{-5}
As	$5\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-4}$	$1,5\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-5}$	10^{-6}-10^{-5}
Br	$1,5\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$7\cdot10^{-3}$	-	$1\cdot10^{-4}$
Se	$6\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	-
Hg	$7\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{-7}$	10^{-6}-10^{-7}
Ag	$1\cdot10^{-5}$	-	10^{-9}	-	$3\cdot10^{-6}$-$5\cdot10^{-5}$
Au	$5\cdot10^{-7}$	-	$4\cdot10^{-10}$	-	$1\cdot10^{-7}$

O'z navbatida yer qobig'ining ustki qismida ro'y berayotgan o'zgarishlar tirik organizm kimyoviy tarkibiga ham ta'sir qiladi. Yer qobig'i, tuproq, dengiz suvi, o'simliklar, hayvonlar kimyoviy tarkibini o'rganish (31.1-jadval) shuni ko'rsatadiki, yer qobig'i va dengiz suvi tarkibidagi barcha kimyoviy elementlar tirik organizmlarda ham uchraydi. Demak, yer qobig'i va tirik organizmlarning kimyoviy tarkibi bir-biriga o'xshashdir. Biomolekulalarning organik qismi bilan kovalent bog'langan kimyoviy elementlarning organizmdagi miqdori davriy jadvalning 2 s blok elementlari, 13-14 guruhlarida yadro zaryadi ortishi bilan kamayib boradi (masalan, O, S, Se, Te qatorida). Organizmda ion holatida mavjud bo'ladigan elementlar (I va 2 s blok elementlari, 17 guruh p-elementlari) miqdori esa yadro zaryadi ortishi bilan dastlab ortadi, so'ngra kamayadi.

Masalan, 2-guruh s-elementlarda berilliydan kalsiygacha elementning organizmdagi miqdori ortadi, so'ngra bariydan radiygacha kamayadi. Shunga o'xshash 17- guruhda ftordan xlorgacha elementning organizmdagi miqdori ortadi, so'ngra bromdan yodgacha kamayadi.

Kimyoviy elementlar odam organizmiga turli yo'llar bilan kiradi. Tirik organizmdagi mavjud elementlar yer qobig'ida ham ko'p tarqalgan. Lekin ba'zan chetlanish ro'y bergan. Masalan, yer qobig'ida kremniyning massa ulushi 27,6% bo'lsa, tirik organizmda uning miqdori $1 \cdot 10^{-5}$ % ga teng. Aluminiy ham yer qobig'ida 7,45% bo'lgan holda tirik organizmda juda kam ($1 \cdot 10^{-5}$ %).

Kimyoviy elementlarning organizm tomonidan o'zlashtirilishi, shu element tabiiy birikmasining suvda eruvchanligiga bog'liqdir. Kremniy va aluminiyning tabiiy birikmalarining suvda erimasligi, ularning o'zlashtirilishiga to'sqinlik qilsa kerak. Aksincha uglerodning yer qobig'idagi miqdori kam bo'lishiga qaramay (0,15%) organizmdagi miqdori ikkinchi o'rinda (21%) turadi.

Tabiiy tanlanish natijasida tirik organizmlarning asosini 6 ta element tashkil qiladi: uglerod, kislorod, vodorod, azot, fosfor va oltingugurt. Bu elementlar organogenlar deb ataladi.

Ularning organizmdagi massa ulushi 97,4% ni tashkil etadi.

Shubhasiz, eng muhim organogen ugleroddir. Uglerod mustahkam kovalent bog'lar hosil qilish xossasiga ega. Kislorod va vodorod organik birikmalarning oksidlovchilik va qaytaruvchilik xossalirini mujassamlashtiradi. Biomolekuladagi kislorod va vodorodning nisbati moddaning disproporsialanishga va tirik organizm muhiti bo'lmish suv bilan ta'sirlashishga moyilligini belgilaydi. Organogenlar suvda yaxshi

eriydigan birikmalar hosil qiladi. Bu ularning organizmda konsentrlanishiga imkoniyat yaratadi.

Organogenlar va ba'zi metallar ham (temir, magniy) turli xil bog'lar hosil qila oladi. Bu esa tirik organizmdagi biomolekulalarning turli-tuman bo'lishiga olib keladi.

31.2. Odam organizmida makro va mikroelementlar

Odam organizmidagi kimyoviy elementlarni sinflarga ajratishning bir necha turlari mavjud. V.I.Vernadskiy kimyoviy elementlarni tirik organizmdagi massa ulushlariga binoan quyidagi uch guruhlarga(31.2-jadval) bo'ldi:

– makroelementlar. Ularning organizmdagi massa ulushi 10^{-2} % dan yuqori. Ularga **O, H, C, N, P, S, Ca, Mg, Na, K** va **Cl** kiradi;

– mikroelementlar. Ularning organizmdagi massa ulushi 10^{-5} % dan 10^{-2} % gacha boradi. Bu elementlarga **Fe, I, Cu,As, F, Br, Sr, Ba, Co** kiritiladi;

– ultramikroelementlar. Ularning organizmdagi miqdori 10^{-5} % dan kam bo'ladi.

Bu elementlarga **Hg, Au, U, Th, Ra** kabi elementlar tegishlidir.

Hozirgi paytda ultramikroelementlarni ham mikroelementlar jumlasiga kiritilmoqda. Quyidagi jadvallarda odam organizmidagi kimyoviy elementlarning massa ulushlari keltirilgan. Bunday sinflash organizmdagi kimyoviy elementlarning faqat miqdorinigina ifodalaydi, lekin ularning biologik ahamiyatini ko'rsatmaydi.

V.V. Kovalskiy kimyoviy elementlarni ularning hayot uchun muhimligi jihatidan uch guruhga bo'ldi:

– hayot uchun eng zarur elementlar. Ular odam organizmida doimo mavjud. Ular fermentlar, gormonlar, vitaminlar tarkibiga kiradi: **C, H, N, P, S, Ca, Mg, Na, K, Cl, I, Fe, Mn, Cu, Co, Zn, Mo, V.** Bu elementlarning yetishmasligi kishi organizmi faoliyatining buzulishiga olib keladi;

– aralash elementlar. Ular odam va hayvon organizmida har doim bor, ularning biologik ahamiyati to'la o'rganilgan emas: **Ga, Sb, Sr, Br, F, B, Be, Li, Si, Sn, Cs, Al, Ba, Ce, As, Pb, Ra, Bi, Cd, Ni, Ti, Ag, Th, Hg, U, Se.**

-odam va hayvonlar organizmida topilgan, lekin miqdori va biologik ahamiyati aniqlanmagan elementlar: **Sc, Tl, In, La, Pr, Sm, W, Re, Th** va boshqalar.

Odam organizmidagi kimyoviy elementlarning miqdori

31.2-jadval

Elementlarning massa ulushlari,%	Kimiyoviy elementlar (mass. %)
10 va undan ko'p	O(62), C(21), H(10)
1-10	N(3), Ca(2), P(1)
0,01-1,0	K(0,23)S(0,16),l(0,1),a
10^{-3}-10^{-2}	0,08),Mg(0,027)
10^{-4}-10^{-3}	Fe(0,01)
10^{-5}-10^{-3}	Zn,Sr
10^{-5}-10^{-4}	Cu,Co,Br, Cs, Si
10^{-6}-10^{-3}	I
10^{-7}-10^{-4}	Mn, V, B, Cr, Al, Ba
10^{-8}-10^{-5}	Mo, Pb, Ti
10^{-7}-10^{-5}	Be, Ag
10^{-7}-10^{-6}	Ni,Ga, Ge, As, Hg, Bi
10^{-12}-10^{-4}	Th
	Ru

Turli xil hujayra va organizmlarning tuzilishi va hayot faoliyati uchun zarur bo'lgan elementlarni biogen elementlar deyiladi.

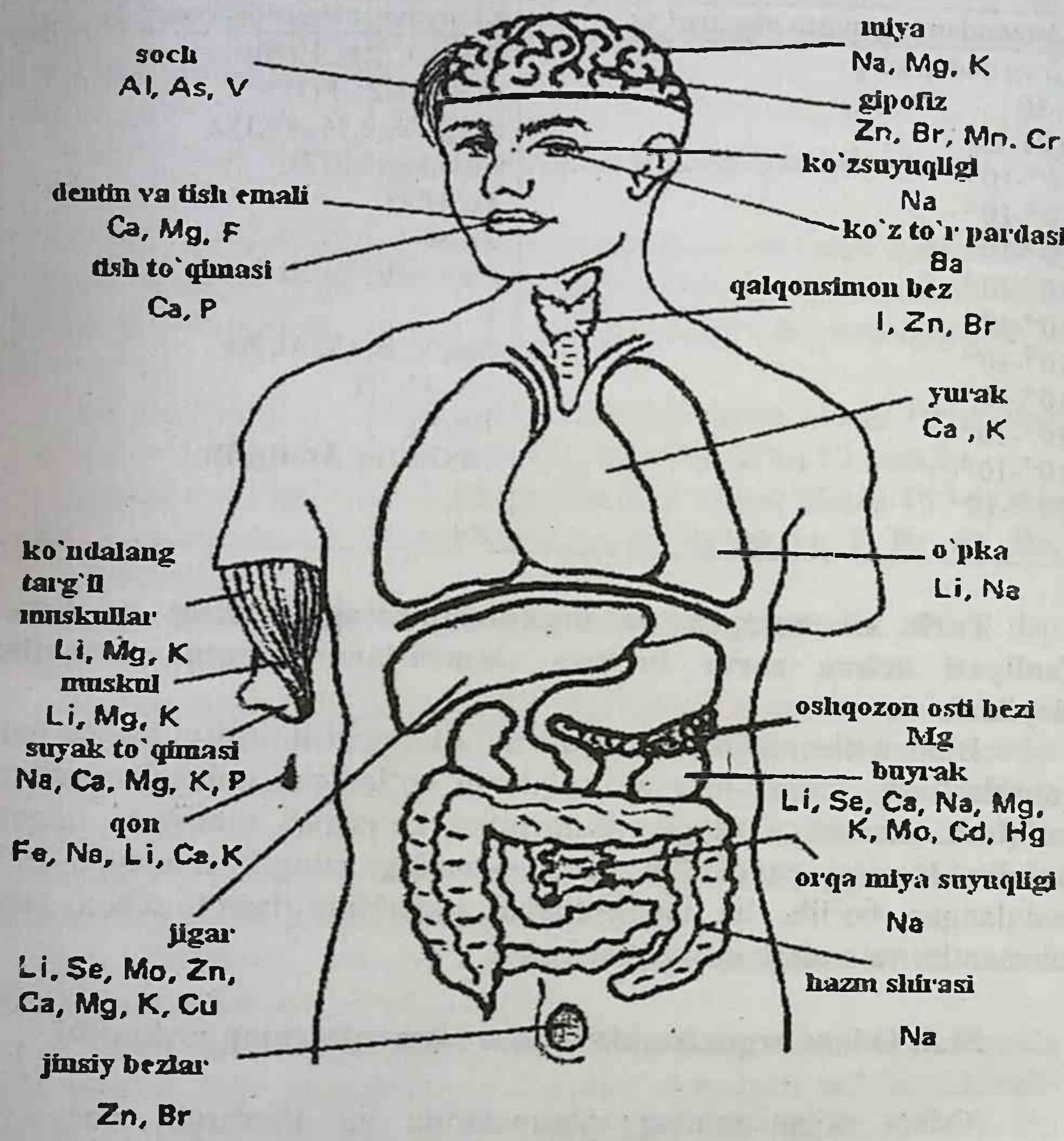
Biogen elementlarning aniq sonini ko'rsatish hozirgi vaqtda juda mushkul ish, chunki juda oz miqdorda bo'ladigan mikroelementlarni aniqlash, ularning biologik ahamiyatini ko'rsatish nihoyatda murakkabdir. Hozirgi paytda 24 ta elementning bilogik ahamiyati to'la aniqlangan bo'lib, bu elementlarga yuqoridagi hayot uchun zarur elementlar va aralash elementlar kiradi.

31.3. Odam organizmida biogen elementlarning joylanishi

Odam organizmining to'qimalarida va a'zolarida makro va mikroelementlar turli miqdorda to'planadi. Ko'pchilik mikroelementlar suyak, jigar va muskul to'qimalarida yig'iladi. Bu a'zolar organizmning mikroelementlar saqlovchi zaxiralari hisoblanadi.

Elementlar ma'lum a'zoga nisbatan moyillik ko'rsatadi va ularning konsentratsiyasi yuqori bo'ladi. Ma'lumki, rux oshqozon osti bezida, yod qalqonsimon bezda, ftor tish emalida, aluminiy, mishak, vannadiy soch va tirnoqlarda, kadmiy, simob, molibden buyrakda, qalay ichak to'qimalarida brom, marganes, xrom gipofiz bezida yig'iladi.

Ba'zi makro va mikroelementlarning odam organizmida joylanishi 31.1-rasmda keltirilgan.



31.1- rasm[80]. Odam organizmida kimyoviy elementlarning tarqalishi.

Organizmda mikroelementlar bog'langan holda ham erkin ion holida ham uchraydi. Kremniy, aluminiy, mis va titan bosh miya toqimalarida, oqsil komplekslari tarkibida, marganes esa ion shaklida bo'lishi aniqlangan.

---

[80] Общая химия.Биофизическая химия.Химия биогенных элементов:Учеб.для мед.спец. ВУЗов /Ю.А.Ершов,В.А.Попков,А.С.Берлянд и др.;Под ред. Ю.А.Ершова.-М.:Высш.шк.,1993.-251 с.

Vodorod va kislorod makroelementlardir. Ular odam organizmida o'rtacha 65% ni tashkil qiladigan suv tarkibiga kiradi. Suv kishi tanasida turlicha taqsimlangan. Oshqozon shirasida, so'lakda, qon plazmasida, limfada suvning massa ulushi 90-99,5 % gacha boradi. Siydikda, miyaning oq moddasida, jigarda, terida, orqa miyada, muskullarda, o'pkada, yurakda 70-80% suv bor. Suvning suyakdagi massa ulushi 40%ga yetadi.

Uglerod, vodorod, kislorod, azot, oltingugurt, fosfor kabi makroelementlar organizmdagi oqsil, nuklein kislotalari va boshqa biologik faol moddalar tarkibiga kiradi. Oqsilda (31.3-jadval) uglerodning massa ulushi 51-55% , kislorodniki 23-24%, azotniki 15-18%, vodorodniki 6,5-7% oltingugurtniki 0,3-2,5 % , fosforniki esa 0,5% ga yaqin bo'ladi. Odam va hayvonlarning turli xil a'zo va to'qimalarida oqsilning miqdori jadvalda keltirilgan. Oqsilning miqdoridan, ulardagi **C, H, N, S, P** larning taxminiy tarkibi haqida xulosa qilish mumkin.

Hayvonlar va odamning turli a'zolarida oqsilning miqdori (quruq massaga nisbatan,% larda)

31.3-jadval

A'zolar va to'qimalar	Oqsilning massa ulushi,%	A'zolar va to'qimalar	Oqsilning massa ulushi,%
Taloq	84	Bosh miya	45
O'pka	82	Ichak	63
Muskul	80	Teri	63
Buyrak	72	Suyak	28
Jigar	57	Tish	24

Oqsilning eng ko'p miqdori taloqda, o'pkada, muskullarda joylashgan. Suyak va tishda esa uning miqdori eng oz(24%).

Uglerod, vodorod va kislorod uglevodlar tarkibiga ham kiradi. Lekin uglevodlarning organizmdagi miqdori ko'p emas, taxminan 2 % ga yaqin. Bu elementlar lipidlar (yog'lar) tarkibiga kiradi. Fosfolipidlar tarkibida fosfor bo'ladi. Eng ko'p lipidlar bosh miyada (12%), so'ngra jigarda(5%) va qon tarkibida(0,6%) bor.

Fosforning asosiy qismi suyak to'qimalarida to'plangan. Bu odam organizmidagi barcha fosforning 85 % ini tashkil etadi. Fosfor tishning qattiq to'qimalarida $Ca_5(PO_4)_3X$ shaklda yig'iladi (**X=F,Cl,OH**). Kalsiy asosan suyak va tish to'qimalarida yig'iladi.

Natriy va xlor asosan tashqi hujayraviy suyuqlikda yig'iladi. Ftoridlar holatida natriy va kaliy suyak va tish to'qimalari tarkibiga kiradi. Magniy esa fosfat holatida tishning qattiq to'qimalari tarkibiga kirishi aniqlangan.

Tirik organizm uchun zarur bo'lgan 10 ta metall " hayot metallari" deb nom olgan. Massasi 70 kg bo'lgan odamda hayot metallarining miqdori quyidagicha: 1700g-**Ca**, 250 g-**K**, 70 g-**Na**, 42 g-**Mg**, 5 g-**Fe**, 3 g-**Zn**, 0,2 g-**Cu**, 0,1 g yaqin **Mn, Mo**, va **Co** bo'ladi. Katta odam tanasida 3 kg yaqin mineral tuzlar bo'lib, uning 2,5 kg suyak to'qimalariga to'g'ri keladi.

Ba'zi makroelementlar (**Mg, Ca**) va ko'pchilik mikroelementlar organizmdagi bioligandlar-aminokislotalar, oqsillar, nuklein kislotalar, gormonlar, vitaminlar bilan kompleks birikmalar hosil qiladi. Masalan, Fe^{2+} kompleks hosil qiluvchi sifatida gemoglobin tarkibida, Co^{2+} vitamin B_{12} tarkibida, Mg^{2+} xlorofill tarkibida bo'ladi. Boshqa elementlarning (**Cu, Zn, Mo** va boshqalar) ham biokomplekslari organizmda muhim rol o'ynaydi.

Turli xil kasalliklar kimyoviy elementlarning organizmdagi miqdoriga ta'sir ko'rsatadi. Masalan, raxit kasalligida fosfor-kalsiy almashinish jarayoni buzulib, organizmda kalsiyning miqdori kamayadi. Nefrit kasalligida bo'lsa elektrolit almashinuv jarayoni buzulib organizmda kalsiy, natriy va xlorning miqdori kamayib, magniy va kaliylarning miqdori ortib ketadi. Organizmda makro va mikroelementlarning miqdorini ma'lum me'yorda ushlab turishda gormonlar ham qatnashadi.

31.4. Organizmdagi kimyoviy elementlarning biologik o'rni

Organizmda makroelementlarning asosiy vazifasi to'qimalarni hosil qilish, shuningdek osmotik bosimni, ion va kislota-asos tarkibini me'yorida ushlab turishdir.

Mikroelementlar esa fermentlar, gormonlar, vitaminlar, biologik faol moddalar tarkibiga kompleks hosil qiluvchi yoki faollashtiruvchi sifatida kirib modda almashinish, to'qimaning nafas olishi, zaharli moddalarning zararsizlantirishi kabi jarayonlarda qatnashadi. Mikroelementlar qon hosil bo'lish, oksidlanish-qaytarilish, a'zo va to'qimalarning oksidlanuvchanligi kabi jarayonlarga faol ta'sir ko'rsatadi. Kalsiy, fosfor, ftor, yod, aluminiy, kremniy kabi makro va mikroelementlar suyak to'qimalarining shakllanishini ta'minlaydi.

Odam organizmida kimyoviy elementlar miqdorining yosh o'tishiga qarab o'zgarishi aniqlangan. Masalan, buyrakda kadmiy miqdori, jigarda molibden miqdori yosh ulg'ayishi bilan ortar ekan. Organizmda ruxning miqdori jinsiy kamolotga yetishish davrida maksimal qiymatga yetadi, so'ngra yosh ulg'ayishi bilan kamayib boradi. Yosh ulg'ayishi bilan organizmdagi xrom, vannadiy kabi mikroelementlar miqdori ham kamayishi kuzatiladi.

Organizmda mikroelementlarning yetishmasligi yoki ortiqcha to'planishi hisobiga vujudga keladigan turli xil kasalliklar aniqlangan. Ftorning yetishmasligi tish kariysiga, yodning yetishmasligi endemik bo'qoq kasalligiga, molibdenning ortiqchaligi endemik padagra kasalligiga olib keladi. Bunday qonuniyat odam organizmida hayot uchun zarur bo'lgan mineral moddalar konsentratsiyasi oshganda zararli ta'sir ko'rsatadi.

Bir qancha elementlar (Ag, Hg, Cd va boshqalar) zaharli hisoblanadi, chunki ularning organizmga oz miqdorda kirishi ham og'ir kasalliklarga olib keladi.

Organizmda biogen elementlarning yetishmasligi tufayli turli kasalliklar paydo bo'lsa, biogen elementlarning ortiqchaligi ham nojo'ya ta'sirlarni yuzaga keltirib kimyoviy gemostaz hosil bo'lishiga olib keladi. Agar organizmga oziq moddalar bilan ortiqcha marganes kiritilsa, plazmada mis miqdori ortadi (Mn va Cu sinergizmi), lekin buyrakda mis miqdori kamayadi (antagonizm). Oziq moddalarda molibden miqdorining ortishi jigarda mis miqdorini ortishiga sababchi bo'ladi. Oziq moddalarda rux miqdorining ortishi tarkibida temir tutgan fermentlar faoliyatini susaytirib yuboradi (Zn va Fe antagonizmi).

Boigen elementlar qishloq xo'jaligida ham keng qo'llaniladi. Tuproqqa oz miqdorda bor, mis, marganes, rux, kobalt, molibden kabi mikroelementlar qo'shilsa ko'pgina o'simliklarning hosildorligi keskin ortadi. Mikroelementlar o'simliklardagi fermentlarning faolligini oshirib, oqsillar, vitaminlar, nuklein kislotalar, uglevodlar sintezini ta'minlaydi. Kimyoviy elementlarning ba'zilari fotosintez jarayoniga ijobiy ta'sir qilib, o'simliklarning o'sishi va rivojlanishini, urug'larning yetilishini tezlashtiradi. Mikroelementlar hayvonlar ovqatiga ham qo'shiladi.

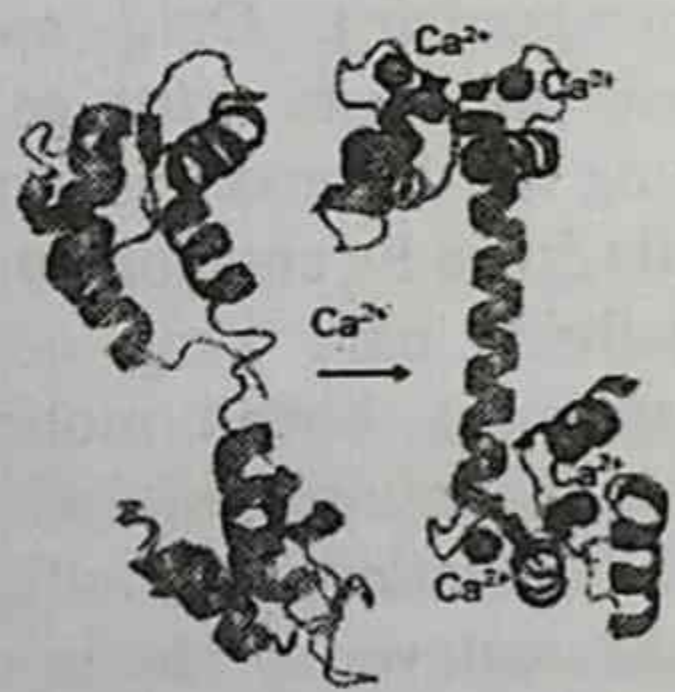
Turli xil kimyoviy elementlarning birikmalari dori modda sifatida keng qo'llaniladi. Kimyoviy elementlarning biologik rolini o'rganish, ularning biologik faol moddalar fermentlar, gormonlar, vitaminlar bilan ta'sirlanishini aniqlash – yangi dori moddalari yaratish imkoniyatlarini kengaytiradi.

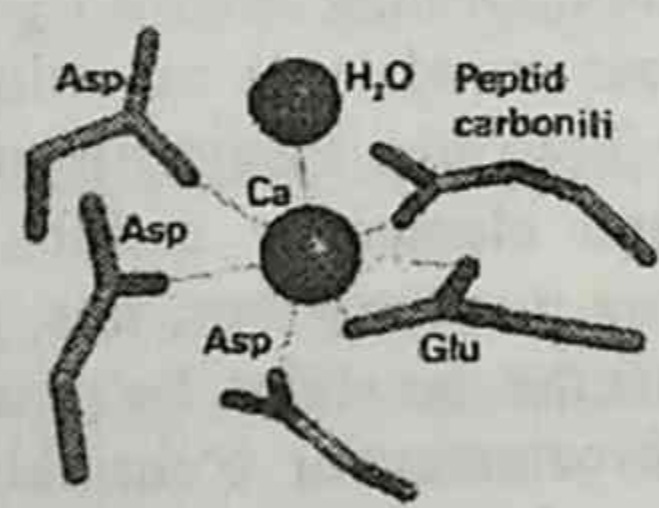
31.5. Metall ionlarining biologik o'rni[81]

Fermentlarning taxminan 30% aktiv markazlari metall ionlarini saqlaydi. Kislotali gidroliz (gidrolaza), oksidlnish-reaksiyalari (oksidaza va oksigenaza), uglerod skletining qayta qurilishi (sinteza va izomeraza) kabi ko'p jarayonlarni bu xil fermentlar boshqaradi. Fosfatlar va fosforning tabiiy manbasi kalsiy tutgan mineral gidroksiappatitlar hisoblanadi. Tirik tabiatda bu mineral suyak, tish va qattiq to'qimalarning asosini tashkil etadi. U suak va to'qimalarda kollagen oqsili bilan birga uchrab, o'sayotgan kristallarning shakli va mexanik xossalarini belgilaydi.

Tirik tabiatda metall ionlari kataliz jarayonida, turli organizm impulsini yuborishda, energiyani saqlanishi, qattiq va yumshoq to'qimalarni to'rsimon tarkibga o'tishida katta ahamiyatga ega.

Kalsiy biokimyosi. Ca^{2+} ioni qattiq biomateriallar tarkibida borligi uchun u muskullarning qisqarishi garmonlarning hosil bo'lishi va ta'sir qilishida, qonni quyilishi, oqsillar strukturasini barqarorlashda muhim o'rin tutadi. Ayniqsa kalmodulin, troponin va unga o'xshash oqsillarga Ca^{2+} ionning birikishi oqsillar makromolekulasining konformatsiyasini boshqarishi spektroskopik usullar yordamida tekshirilgan. Ana shunday strukturalar 31.2-rasmda ko'rsatilgan. 4 ta Ca^{2+} ionidan bittasini oqsillardan iborat ligandlar qurshovi 31.3-rasmda berilgan.





31.2- rasm. 4 ta Ca^{2+} ionining kalmodulinga brikishi oqsil konformatsiya o'zgarishiga olib kelishi ko'p enzimlarda uchraydi.

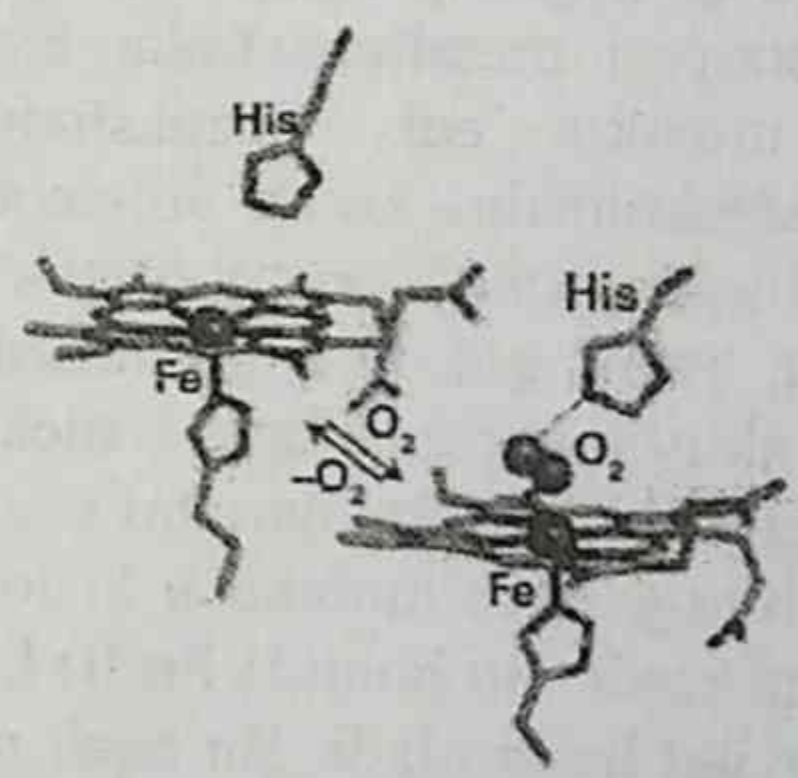
31.3-rasm. Har bir kalsiyning turli oqsillardagi aminokislotalar va ligandlar qurshoviga misol.

---

[81] Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-309-311 с.

Ca^{2+} ioni oqsil molekulalari turli fragmentlarini anionlar hatto karbonil guruhlarini ham bog'lab, oziga xos ko'prik rolini bajaradi. Bunda polipeptid bog'ining o'ziga xos konformatsiyasi yuzaga keladi. Oqsil makromolekulalari konformatsiyasini o'zgarishi to'qimalarning tuzilishi va hayot faoliyatini bosqarib turadi, masalan, ularning o'sishi va energiya almashinuviga ta'sir etadi.

Temirning organizmdagi roli[82]. Kislorod molekulasini organizmda tashilishi muhim ahamiyatga ega. Kislorod molekulasi gemoglobin va myoglobin tarkibidagi temir porfirin guruhlari hamda mis ionlariga bog'langan gemosianin oqsili, shuningdek gemeritringa bog'langan temir ionlari orqali amalga oshishi aniqlangan.



31.4-rasm. Mioglobin strukturasida temirni porfirin guruhlari o'rab turishi E va F o'ramlar orasida joylashgan.

31.5-rasm. Myoglobin molekulasida O_2 ko'priklarini kislorod orqali koordinatsiyasi va past spinli porfirinlarning bog'lanish holatlari.

---

[82] Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 736-742.

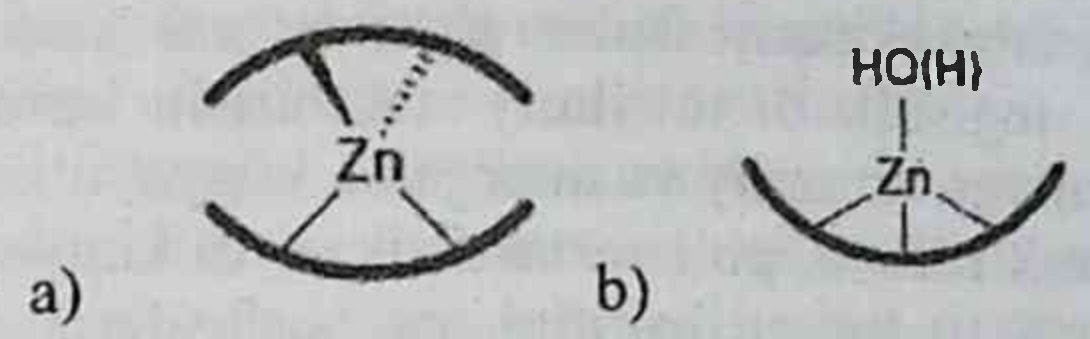
Gemoobin molekulasining oqsilli qismi spirali bu oqsilning kislorodni tashishi oqsil faoliyatida muhim rol oynaydi. Uni o'ramlari prujinaga o'xshaydi, temir porfin fragmentini kislorod bilan bo'ladigan har qanday koordinatsiyaga javob beradi va bu kuchlanishni boshqa fragmentlarga jo'natadi. Oqibatda temir porfin fragmentini kislorodga moyilligi ortadi. Bu hodisa kooperativ effekt deyiladi, shuni hisobiga gemoglobin kislorodni yutadi va o'pkaga samarali yetkazib beradi. Shunday qilib, kislorod molekulasini birikishi nafaqat aktiv markazlarni, balki oqsil molekulasining strukturasini ham o'zgartiradi.

Kislorod molekulasi bilan bog'langan Fe^{2+} ioni tutuvchi aktiv markaz kuchli π- akseptor xossasiga ega. Shunga o'xshash boshqa ligandlar ham gemoglobin va myoglobinning aktiv markazi bilan mustahkam bog' hosil qilishi mumkin. Hozirgi paytda NO, CO, CN^-, RNC, N_3^-, SCN^- ligandlarning oqsillar bilan komplekslari o'rganilgan, ular barqaror va bu ligandlar gemoglobin faoliyatini to'xtatib organizmni o'gir ahvolga olib kelishi mumkin. Gemoglobinning polipeptid zanjiri muhim rol o'ynaydi. Temirning porfirinli kompleksi polipeptid zanjirisiz bo'lsa, kislorod bilan ko'prik hosil qilishi, lekin kislorodni qaytar ko'chirish xossasiga ega bo'lmay qolishi mumkin(31.4-rasm). Gemoglobin va mioglobinda aktiv markazni o'rab turadigan va himoya qiladigan polipeptid zanjir bo'lmasa, kislorodning oksidnaish-dimerizatsiyasi metalloporfinlar biologik funksiyasi uchun ayanchli tugashi mumkin edi. Dezoksimioglobin (mioglobinning kislorodsiz shakli) strukturasiga ko'ra, polipeptid zanjir aktiv markazni o'rab turadi. Gem turgan oqsilli oq "cho'ntak" qutbsiz aminikislotalar qoldiqlaridan iborat, ya'ni gidrofob guruhlardan tashkil topgan(31.5-rasm). Bu guruhlar aktiv markazga katta molekulalar yaqinlashishini va FeOOFe ko'priklari hosil bo'lishini bartaraf etadi.

Gidrofob guruhlar gem va molekular kislorod ta'sirida solvatlanish jarayonini ham oldini oladi. Bu holatda Fe(II) kompleksi ancha barqaror va uzoq muddat mavjud bo'la oladi. Bu oqsil molekulalarining muhitni boshqarishiga yaqqol misol bola oladi.

Rux ionning organizmdagi o'rni. Zn^{2+} ioni Luis kislotasi vazifasini bajarib, ko'p biologok sistemalarda aktiv markazlarning asosini tashkil qiladi. Zn^{2+} ioni ancha yumshoq akseptor, ko'p biomolekulalarga nisbatan kuchli Luis kislotasi hisoblanadi. Mg^{2+} va Cu^{2+} ionlariga nisbatan Zn^{2+} ionlari ishtirokida komlekslarning qayta guruhlanishi oson boradi. Zn^{2+} ionlari oqsillar va proteinlar bilan oson

koordinatsion bog‘ hosil qila oladi. Zn^{2+} ionini o‘rmini bosadigan ion Cd^{2+} , lekin uning miqdori juda kam.



31.6-rasm. Zn^{2+} ionning proteinlar va oqsillar bilan hosil qiladigan koordinatsion bog‘lari (a va b).

d-elementlar (Mn, Fe, Cu, Zn, Mo) odam organizmida metallo-fermentlar hosil qiladi. Tarkibida Zn tutgan ferment karbongidraza ancha yaxshi o‘rganilgan (Mr 30000 atrofida. 260 aminokislota qoldig‘i bor)[83]. U buzilgan tetraedr ko‘rinishiga ega. Zn^{2+} ancha ichkarida joylashgan. Karboksipeptidaza (Mr=34409, 307 ta aminokislota qoldig‘i bor) ham tarkibida Zn tutadigan komplekslarga kiradi. Alkogol-degidrogenaza fermentida ikkita Zn^{2+} ioni mavjud.

[83] Попков В.А.,Пузаков С.А., Общая химия : Учебник.-М.ГЭОТАР-Медиа,2007.-662-664.

Kimyo fani va sanoatining istiqbollari

O'zbekistonda kimyo fani jadal suratlar bilan rivojlanmoqda. Mamlakatimizda O'zbekiston fanlar akademiyasi tasarrufida bo'lgan kimyo sohasiga tegishli 6 ta ilmiy tekshirish institutlari faoliyat ko'rsatmoqda. Bularga umumiy va noorganik kimyo, o'simlik moddalari kimyosi, bioorganik kimyo, polimerlar fizikasi va kimyosi, O'zbekiston farmatsevtika ilmiy tadqiqot instituti va boshqalarni olish mumkin. Bundan tashqari, universitetlarning kimyo fakultetlarida, kimyo texnologiya instituti, shuningdek Toshkent farmatsevtika institutining qator kafedralarida kimyo faniga tegishli eng dolzarb masalalarni hal etish yo'lida katta ilmiy izlanishlar olib boriladi.

Mamlakatimiz kimyo sanoati uchun zarur bo'lgan xomashyolar – tabiiy gaz, neft, toshko'mir, mineral rudalar ko'pligi ilmiy izlanishlar olib borish uchun yangidan yangi kimyoviy moddalarni yaratishga va kerakli mahalliy xomashyolar zaxirasidan foydalanish imkoniyatlarini beradi. Kimyogar olimlar o'simliklar va hayvonot dunyosining zaxiralaridan ekologik toza, yuqori samarali va kerakli kimyoviy moddalar va dori-darmonlar yaratish ustida izlanishlar olib bormoqdalar.

Kelajakda kimyo fani va sanoati oldida olamshumul yangiliklar yaratish turibdi. Yangi ustuvor yo'nalishlardan biri nanotexnologiya usullaridan foydalanish orqali yangi materiallar yaratishdir. Bu jarayonda alohida atomlar bilan ishlash texnologiyalari nazarda tutiladi. Nanometr (nm) metrning milliarddan bir bo'lagi hisoblanadi. Atomlarning o'lchami bir necha nanometrni tashkil etadi. Polimer oqsillar esa 50-900 nm, ribosomalar va ba'zi tranzistorlar 20 nm o'lchamga ega. Nanotexnologiyalar davri 1981-yilda boshlanib, shvetsariyalik ikkita muhandis Gerd Binig va Genrix Rohrer nusxa oluvchi tunel mikroskopi yaratganlaridan so'ng avj olib ketdi. Bu mikroskop juda oddiy tuzilgan bo'lib, u haddan tashqari kichik igna va unga kichik kuchlanish berilsa, tekshiralayotgan modda sirtida igna harakatlanadi. Igna uchidan sirtga elektronlar o'tib, modda sirtida tokni tarqalishi orqali alohida atomlarni "ko'rish" mumkin. Keyinchalik tunel mikroskopi atomlarni nafaqat ko'rish, balki ularni kerakli joyga qo'yish mumkinligini ko'rsatdi.

Atomlarni alohida "g'ishtlar" deb qarab, nanotexnologiya usullari yordamida oldindan xossalari ma'lum bo'lgan har qanday moddani yasash mumkin bo'ladi. Hozirgi paytda nanotexnologiya usullari bilan yaratilgan materiallar ishlab chiqilmoqda. O'simlik xomashyolaridan bifaol moddalarni ajratib olishda ham bu texnologiya ishlatilayoganligi va samarali dori turlari olinganligi to'g'risida ma'lumotlar bor. Tibbiyot

va farmatsiyaga ham shunday ustuvor texnologiyalardan foydalanish qarilikni oldini olish, xavfli o'smalarni boshlang'ich davrida davolash, toqimalardagi hujayralarni faoliyatini boshqarish, yangi dori-darmonlar yaratish va boshqa yangiliklarni yuzaga keltiradi.

Keyingi yillarda O'zbekistonda kimyo sanoati jadal rivojlanayotganligi kimyo korxonalari chiqindisiz texnologiyalardan foydalanayotganligi juda ahamiyatlidir. Hozirgi paytda respublikamizda quyidagi korxonalar faoliyat ko'rsatmoqda:

– **Chirchiq elektrokimyo kombinati.** Qishloq xo'jaligi uchun muhim bo'lgan ammiak, selitra, karbamid, yuqori konsentratsiyali nitrat kislota, vodorod, karbonat angidrid, natriy, kaliy metallari, mis-rux-aluminiy katalizatorlari va boshqalar ishlab chiqazadi. Kombinatning asosiy xomashyosi havodan (azot va kislorod) olinadi. Metanni parchalash orqali atsetilen va vodorod olinib ulardan juda ko'p mahsulotlar tayyorlanadi. Xuddi shunday mineral o'g'itlar **Navoiy azot** va **Farg'ona azot** birlashmalarida ham amalga oshiriladi.

– **Olmaliq "Ammofos" ishlab chiqarish birlashmasi,** Samarqand kimyo zavodi, Navoiy azot ishlab chiqarish birlashmasi, Qo'qon superfosfat zavodi ham asosan fosforli, azotli va boshqa o'g'itlar ishlab chiqarishga moslashtirilgan.

– **Sho'rtan neft-kimyo sanoati birlashmasi** zavodlarida ham kimyo sanoatining qator muhim mahsulotlari ishlab chiqariladi. Bu korxonalarda neftning yo'ldosh gazlari qayta ishlanib yuqori bosimli polietilen olinadi.

– **Kaustik soda zavodi** O'zbekistonda amalga oshirilgan katta ishlardan biridir. Mamlakatimizda yuqori sifatli soda olishni solvey usuli asosida amalga oshirilmoqda. Bu usulda eng asosiy xomashyo osh tuzi, karbonat angidrid, ammiak va suv hisoblanadi. Bu xom ashyolarning zaxiralari mamlakatimizda yetarli miqdorda mavjud.

– **Neftni qayta ishlash korxonalari.** O'zbekistonda yirik 5 ta neftni qayta ishlash zavodlari (Farg'ona, Buxoro, Muborak, G'uzor, Oltiariq) bor. Ularda kimyo va dori-darmon sanoati uchun zarur bo'lgan qator xomashyo mahsulotlari ishlab chiqariladi.

Yuqoridagilardan boshqa respublikada qator qurilish materiallari korxonalari, yog'-moy zavodlari, oziq-ovqat va yengil sanoati korxonalari borki, ularda ham kimyo sanoati uchun zaruriy mahsulotlar yetarli miqdorda olinadi.

Ayniqsa Qoraqumda katta fosforitlar konining ochilganligi fosforli o'g'itlar ishlab chiqarishni kengaytirishga imkon beradi.

Inson va biosfera, kimyodagi ekologik muammolar. Biosfera faqat muhitgina bo'lmasdan inson yashaydigan makondir. Inson shu makonda yashar ekan, u planetamizdagi ekosistemalarning biri hisoblanadi.

Hayot faoliyati davomida elmentlarning aylanishi sodir bo'ladigan haqiqiy biologik chegara ekosistema deyiladi.

Inson o'z hayot faoliyati davomida anorganik moddalardan organik moddalar yarata olmaydi u tabiatdan organik moddalarni faqat tayyor holda o'simlik yoki hayvonlardan oladi. Inson uchun kerak bo'ladigan havo toza bo'lishi kerak.

Insonni o'zi hayot faoliyati davrida tabiatning biogen aylanishiga putur yetkazishi mumkin. Atrof-muhitni sanoat, kimyo korxonalari, insonning hayot faoliyatida hosil bo'ladigan chiqindilar buzadi. Odatda havoda juda kichik qattiq zarrachalar va zaharli gazlar bor.

Havoga metall oksidlarini kuydirishdagi chiqindilar, masalan, sulfidlar yongandagi gazlar: $2ZnS+3O_2= 2ZnO+2SO_2$

Havoga tarqalgan gazlar tarkibida SO_2, NO_2 va boshqa gazlar bo'lib, ular suv bilan ta'sirda kislotalar hosil qiladi va yerga yana kislotali yomg'irlar holida qaytib keladi. Odatda yomg'ir suvida pH 5,6 ga teng bo'lishi kerak. Lekin ba'zan atmosferaga chiqindi gazlarning o'tishi oqibatida sanoat korxonalari yaqinida yomg'ir suvining pH qiymati 4,3, va hatto 1,5 gacha kamayganligi kuzatilgan. Bunday kislotali yomg'irlar o'simliklar hayoti va o'rmonlar uchun zararli. Kislotali yomg'irlar hovuzlar va suv havzalarini to'ldirganligi uchun ular baliqlar va suv hayvonlariga ancha zarar keltiradi.

Ayniqsa ichki yo'nar dvigatellardan chiqadigan **CO**, azot oksidlari, ozon atmosferani ifloslantiradi. Ayniqsa yoqilg'iga qo'shiladigan qo'rg'oshinning organik birikmalari (tetraetil qo'rg'oshin) atmosferaga qo'rg'oshin galogenidlari holatida tarqaladi. Katta sharlarda qo'rg'oshin miqdori ruxsat etilgan holatdan minglab marta oshib ketadi.

Sanoat miqyosida simob, kadmiy kabi zaharli metallarning ishlatilishi va ulardan oqava suv orqali atmosferaning buzilishi ko'p sodir bo'ladi.

Atmosferaning va atrof-muhitning zararlanishidan turli kasalliklar kelib chiqishidan tashqari u yoki bu geografik joylanishga bog'liq kasalliklar ham mavjuddir. Ana shu kasalliklar endemik kasalliklar deyiladi.

Kimyoviy elementlarning turli hududlarda konsentratsiyasi har xilligi shu tumanlarda o'ziga xos biokimyoviy reaksiyalar ketishini ko'rsatadi. Masalan, Boshqirdistonda mis ko'p tarqalgan, Armanistonda molibden, O'rta Osiyoda yod yetishmasligi, O'zbekistonning janubiy viloyatlarida atrof-muhitni ftor bilan zaharlanishi turli o'ziga xos endemik kasalliklarni ko'payishiga olib keladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR:

1.Silberberg Martin S., Prinsciples of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed.Piblished McGraw Hill, –New York, 2013, 792.p.

2.Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins, T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, –New York, 2010, 825.p.

3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, – 2004,679 с.

4. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004, 486 с.

5.Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д.Третьякова.Т.2: Химия непереходных металлов. Учебник для студ. высш.учеб.заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов/.– М.: Издательский центр «Академия», 2004, 368 с.

6.Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д.Третьякова.Т.3: Химия переходных металлов.Кн.2: Учебник для студ. высш.учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов/. –М.: Издательский центр «Академия», 2007, 400 с.

7.Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д.Третьякова.Т.3: Химия переходных металлов.Кн.1. Учебник для студ. высш.учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов/. –М.: Издательский центр «Академия», 2007, 352 с.

8. H.R. To‘xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho‘lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo (“Farmatsiya “-5720500- bakalavriyat ta’lim yo‘nalishi uchun darslik/ O‘zR Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligi.–T.: ”Noshsir”, 2011, 520 b.

9. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg‘ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o‘quv qo‘llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To‘xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). –T.: 2016, 512 b.

10. N. A. Parpiyev, H. Rahimov, A. G. Muftaxov. Anorganik kimyoning nazariy asoslari. –T.: "O'zbekiston", 2002.

11.N.A.Parpiyev, A.G.Muftaxov, H.R.Rahimov, Anorganik kimyo. –T.: "O'zbekiston", 2003.

12. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учебник для ВУЗов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др.; под ред. Ю.А.Ершова- 4 изд.–М.: Высш. шк.,2003, 560 с., ил.

13. Е.Я.Левитин, А.Н.Бризицкая, Р.И.Клюева Общая и неорганическая химия. Учебник для студентов фармац. ВУЗов и фармац. фак. мед ВУЗов. –Х.: Изд-во НФАУ. Золотые страницы, 2002, 536 с.

MUNDARIJA

So'z boshi..... 3
Zamonaviy muammolarni hal etishda kimyo fanining o'rni..... 6
I QISM. UMUMIY KIMYO
1- bob. Kimyoning tarixi
1.1. Asosiy tushunchalar..... 12
1.2. Gazlarning molekular massasini aniqlash..... 13
1.3. Atom massani aniqlash usullari..... 14
1-bobga tegishli savol va masalalar..... 15
2- bob. Moddalarning agregat holatlari
2.1. Moddalarning qattiq holati..... 19
2.2. Suyuqliklar tuzilishi..... 21
2.3. Moddalarning gaz va boshqa holatlari..... 22
2-bobga tegishli savol va masalalar..... 23
3- bob. Noorganik moddalarning sinflanishi
3.1. Oddiy moddalarning uchrash holatlari..... 25
3.2. Murakkab moddalar..... 26
3.3. Oksidlar..... 26
3.4. Asoslar..... 30
3.5. Kislotalar..... 32
3.6. Tuzlar..... 36
3-bobga tegishli savol va masalalar..... 41
4-bob. Kimyoviy reaksiyalarning energetikasi va yo'nalishi
4.1. Kimyoviy reaksiyalarning energetikasi..... 43
4.2. Termokimyoviy hisoblashlar..... 46
4.3. Kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishi..... 49
4-bobga tegishli savol va masalalar..... 57
5-bob. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi
5.1. Reaksiyalar tezligi..... 60
5.2. Reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar..... 61
5.3. Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri..... 63
5.4. Reaksiyalarning molekularligi va tartibi..... 65
5.5. Murakkab reaksiyalar..... 68
5.6. Kataliz. Katalitik reaksiyalar..... 70
5.7. Kimyoviy muvozanat..... 73
5.8. Kimyoviy reaksiyalarning mexanizmi..... 75
5.9. Kimyoviy jarayonlarning sodir bo'lish shartlari..... 76
5-bobga tegishli savol va masalalar..... 78
6-bob. D.I.Mendeleyevning davriy qonuni va elementlar davriy sistemasi
6.1 Davriy sistemaning tuzilishi..... 82
6.2. Elementlar va ularning birikmalari xossalaridagi davriylik..... 84

6.3. Davriy jadvaldagi qonuniyatlar..... 86
7-bob. Atom tuzilishi
7.1. Atomning yadroviy tuzilishi..... 89
7.2. Izotoplar, izobarlar va izotonlar..... 91
7.3. Yadro reaksiyalari..... 92
7.4. Atomlar spektri..... 94
7.5. Nurning kvant nazariyasi..... 95
7.6. Kvant mexanikasining nazariy asoslari..... 96
7.7. Elektron bulut..... 97
7.8. Shredinger tenglamasi..... 99
7.9. Kvant sonlar..... 100
7.10. Atom elektron qavatlarining tuzilishi..... 101
7-bobga tegishli savol va masalalar..... 107
8-bob. Kimyoviy bog'lanish va molekula tuzilishi
8.1. Kimyoviy bog'lanishning tabiati..... 109
8.2. Kovalent bog' hosil qilish usullari..... 111
8.3. Luis strukturalari..... 116
8.4. Valent qavatchada elektron juftlarning itarilish modeli (VQEJIM)..... 118
8.5. Gibridlanish nazariyasi..... 120
8.6. Kimyoviy bog'ning asosiy tavsiflari..... 125
8.7. Molekular orbitallar usuli..... 127
8.8. Ion bog'lanish..... 134
8.9. Ionlarning qutblanishi va qutblanish darajasi..... 136
8.10. Vodorod bog'lanish..... 138
8.11. Metall bog'lanish..... 139
8.12. Molekulalararo ta'sirlar..... 140
8-bobga tegishli savol va masalalar..... 141
9-bob. Oddiy qattiq moddalarning tuzilishi
9.1. Sharsimon joylashuvlar..... 143
9.1.1. Elementar yacheyka va kristallik strukturani tuzilishi..... 144
9.1.2. Zich sharlarning joylasuvi..... 145
9.1.3. Zich joylasuvdagi bo'shliqlar..... 146
9.2. Metallarning strukturasi..... 149
9.2.1. Politipiya..... 149
9.2.2. Zich joylasuv kuzatilmaydigan strukturalar..... 150
9.3. Rentgenostrukturaviy analiz..... 152
9.4. Matallarning polimorfizmi..... 153
9.5. Qotishmalar..... 155
9.5.1. Qattiq almashingan eritmalar..... 156
9.5.2. Metallmaslarning qattiq "mehmon" eritmalari..... 157
9.5.3. Intermetallidlar..... 158
9.6. Ionli birikmalar..... 158
9.6.1. Ion birikmalar..... 159
9.6.2. Ion birikmalar turlarining asosiy strukturalari..... 159

9.7.	Ion radiuslar	166
	9-bobga teishli savol va masalalar	167
10-bob.	**Eritmalar**	
10.1.	Eritmalar konsentratsiyasi	170
10.2.	Eruvchanlik. Erish mexanizmi	171
10.3.	Eritmalarning fizik-kimyoviy xossalari	173
10.4.	Dissotsialanish darajasi	179
10.5.	Eruvchanlik ko'paytmasi	181
10.6.	Ionli reaksiyalar va ionlar muvozanatinining siljishi	182
10.7.	Suvning ion ko'paytmasi	184
10.8.	Indikatorlar haqida tushuncha	185
10.9.	Aktivlik, aktivlik koeffitsiyenti. Eritmaning ion kuchi	186
	10-bobga tegishli savol va masalalar	189
11-bob.	**Kislota va asoslar to'g'risidagi zamonaviy tasavvurlar**	
11.1.	Brensted-Louri ta'rifi	193
11.2.	Luis ta'rifi	200
	11-bobga tegishli savol va masalalar	202
12-bob.	**Tuzlar eritmalarining gidrolizi**	
12.1.	Gidroliz turlari	203
12.2.	Gidroliz konstantasi	206
12.3.	Gidrolizlanish darajasi	208
	12-bobga tegishli savol va masalalar	209
13-bob.	**Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari**	
13.1.	Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining nazariyasi	213
13.2.	Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tenglashtirish	213
13.3.	Oksidlanish- qaytarilish reaksiyalarining turlari	214
13.4.	Oksidlovchi va qaytaruvchining ekvivalenti	219
13.5.	Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari potensiallari	219
13.6.	Potensiallar qiymatini diagrammalar shaklida ko'rsatish	222
13.7.	Elektroliz	225
13.8.	Metallar korroziyasi	228
	13-bobga tegishli savol va masalalar	230
14-bob.	**Koordinatsion birikmalar**	
14.1.	Verner nazariyasi	235
14.2.	Koordinatsion birikmalarning nomlanishi	237
14.3.	Koordinatsion birikmalarning molekular tuzilishini aniqlash	238
14.4.	Koordinatsion birikmalar tuzilishi va simmetriyasi	240
14.5.	Kompleks birikmalarning turlari	246
14.6.	Kompleks birikmalarning eritmadagi barqarorligi	249
14.7.	Kompleks birikmalarning fazoviy tuzilishi va izomeriyasi	252
14.8.	Kompleks birikmalarda kimyoviy bog'lanishning tabiati	255
	14-bobga tegishli savol va masalalar	261
15-bob.	**Nanozarrachalar, nanokimyo, nanotexnologiya asoslari**	
15.1.	Asosiy tushunchalar	264
15.2	Nanozarrachalar olish va ularni barqarorlash	266

15.3. Misella, emulsiyalarda nanozarrachalar olish reaksiyalari..... 267
15- bobga tegishli savol va masalalar..... 268
16-bob. Noorganik kimyoda fiziko-kimyoviy usullar
16.1. Kimyoviy usullar..... 269
16.2. Noorganik kimyoda fizik usullar..... 272
II QISM. NOORGANIK KIMYO.
17-bob. Metallarning umumiy xossalari
17.1. Metallarning kimyoviy xossalari..... 279
17.2. Metallarning olinish usullari..... 280
17-bobga tegishli savol va masalalar..... 282
18-bob. s-Elementlar
18.1. Vodorod..... 283
18.2. Suv va uning xossalari..... 289
18.3. Vodorod peroksidi va uning xossalari..... 293
18.4. 1-guruh guruh s-elementlari..... 295
18.5. 2-guruh s-elementlari..... 306
18.6. Suvning qattiqligi va uni yo'qotish usullari..... 315
18-bobga tegishli savol va masalalar..... 317
19-bob. 3-5-guruh elementlari va ularning xossalari
19.1. Skandiy birikmalari..... 320
19.2. Lantanoidlar va aktinoidlar..... 321
19.3. 4-guruh elementlari..... 322
19.4. 5-guruh elementlari..... 324
20-bob. 6-guruh elementlari
20.1. 6-guruh elementlarining umumiy tavsifi..... 327
20.2. Xrom va uning birikmalari..... 328
20.3 6-guruh elementlarining karbonillari va metallorganik birikmalari 334
20.4 Polioksometallatlar 337
20.5 Disulfid komplekslar..... 339
20-bobga tegishli savol va masalalar..... 340
21-bob. 7-guruh elementlari
21.1. 7-guruh elementlarining umumiy tavsifi..... 342
21.2. Marganes birikmalari..... 343
21.3. Texnetsiy va reniy to'g'risida qisqacha ma'lumot..... 348
21.4. Marganes, texnisiy va reniyning karbonillari va metallorganik birikmalari..... 349
21-bobga tegishli savol va masalalar..... 350
22-bob. 8-10-guruh elementlari
22.1. 8-10-guruh elementlarining umumiy tavsifi..... 352
22.2. Temir birikmalari..... 353
22.3. Kobalt va uning birikmalari..... 361
22.4. Nikel va uning birikmalari..... 362
22-bobga tegishli savol va masalalar..... 364
23-bob. 11-guruh elementlari
23.1. 11-guruh elementlari, ularning birikmalari va xossalari..... 366

23.2. Mis 367
23.3. Misning birikmalari 369
23.4. Kumush va uning birikmalari 371
23.5. Oltin va uning birikmalari 374
24-bob. 12-guruh elementlari
24.1. Rux birikmalari 382
24.2. Kadmiy 384
24.3. Simob va uning birikmalari 385
23-24 boblarga tegishli savol va masalalar 389
III QISM. Metallmaslarning umumiy xossalari
25-bob. 13-guruh elementlari
25.1. Bor va uning xossalari 393
25.2. Aluminiy va uning birikmalari 406
25.3. Galliy guruhchasi elementlari 410
25-bobga tegishli savol va masalalar 412
26-bob. 14-guruh elementlari
26.1. Uglerod 413
26.2. Kremniy 427
26.3. Germaniy, qalay va qo'rg'oshin 434
26-bobga tegishli savol va masalalar 438
27-bob. 15- guruh elementlari
27.1. Azot 441
27.2. Azotning vodorodli birikmalari 445
27.3. Azotning kislorodli birikmalari 451
27.4. Nitrat kislota va uning tuzlari 457
27.5. Fosfor 459
27.6. Fosforning oksidlari va kislotalari 463
27.7. Mishak 469
27.8. Surma 473
27.9. Vismut 474
27-bobga tegishli savol va masalalar 477
28-bob. 16-guruh elementlari
28.1. Kislorod va uning xossalari 482
28.2. Oltingugurt 485
28.3. Sulfat kislotasi va uning xossalari 493
28.4. Oltingugurtning murakkab kislotalari 495
28.5. Selen, tellur va polloniy 498
28.6. 16-guruh elementlarining tibbiyotdagi ahamiyati 502
28-bobga tegishli savol va masalalar 504
29-bob. 17- guruh elementlarining umumiy tavsifi
29.1. Ftor 508
29.2. Xlor va uning birikmalari 512
29.3. Xlorning kislorodli birikmalari 514
29.4. Brom 518
29.5. Yod 520

29.6. Astat..... 524
29.7. Galogenlarning o'zaro hosil qilgan birikmalari..... 524
29.8. Galogenlar birikmalarining tibbiyotdagi ahamiyati..... 526
29-bobga tegishli savol va masalalar..... 527
30-bob. 18-Guruh elementlari tavsifi
30.1. Geliy, neon va argon..... 531
30.2. Kripton guruhchasi elementlar..... 532
31-bob. Biogen elementlar kimyosi
31.1. Tabiatda biogen elementlarning tarqalishi..... 535
31.2. Odam organizmida makro va mikroelementlar..... 538
31.3. Odam organizmida biogen elementlarning joylanishi..... 539
31.4. Organizmdagi kimyoviy elementlarning biologik o'rni..... 542
31.5. Metall ionlarining biologik o'rni..... 544
Foydalanilgan adabiyotlar..... 551

X.R. TUXTAYEV, A.T. SHARIPOV, S.N.AMINOV

NOORGANIK KIMYO

Toshkent – «Fan va texnologiya» – 2018

Muharrir:	M.Hayitova
Tex. muharrir:	A.Moydinov
Musavvir:	F.Tishabayev
Musahhih:	Sh.Mirqosimova
Kompyuterda sahifalovchi:	N.Rahmatullayeva

E-mail: tipografiyacnt@mail.ru Tel: 71 245-57-63, 71 245-61-61.
Nashr.lits. AI№149, 14.08.09. Bosishga ruxsat etildi 27.11.2018.
Bichimi 60x84 1/16. «Timez Uz» garniturasi. Ofset bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog'i 34,75. Nashriyot bosma tabog'i 35,0.
Tiraji 200. Buyurtma № 480.

«Fan va texnologiyalar Markazining bosmaxonasi» da chop etildi.
100066, Toshkent sh., Olmazor ko'chasi, 171-uy.