T.M.İlyaslı, J.M.Seyfullayeva

QEYRİ-ÜZVİ KİMYA

ELEMENTLƏR KİMYASI

II CİLD

BAKI - 2009

Elmi redaktor: **Ö.M.Əliyev**
kimya elmləri doktoru,
professor.

Rəyçilər: **F.M.Sadıxov**
kimya elmləri doktoru,
professor.
Y.Yusubov
kimya elmləri doktoru,
professor.

546
+1
139

272201

Kimya fakültəsinin elmi və metodiki şürasının 02.04.2009 tarixli 1 saylı qərarı ilə çap olunur.

T.M.İlyaslı, J.M.Seyfullayeva. Qeyri-üzvi kimya. Elementlər kimyası. Cild II. Dərslik. Bakı, "Ləman", 2009. - 304 səh.

Dərslikdə elementlər kimyasının nəzəri və eksperemental problemləri nəzərdən keçirilmişdir. Elementlər və onların birləşmələri, Mendeleyevin dövri sisteminə uyğun qruplar üzrə, əvvəlcə qeyri-metallar (s- və p-elementləri-I cild), sonra isə metallar (s-, sp-, d-elementləri - II cild) təqdim edilmişdir.

Dərslikdə ayrı-ayrı elementlərin alınma üsulları, fiziki, kimyəvi və mexaniki xassələri lə yanaşı, onların təbiətdə yayılması, mineralları, birləşmələrinin əmələgəlmə xüsusiyyətləri, quruluşu, bioloji sistemlərdə rolu verilmişdir.

Kitab ali məktəblərin kimya və biologiya təmayüllü fakultələrinin tələbə və magistrları üçün nəzərdə tutulmuşdur.

$I\frac{1802000000-76}{2009}$

© T.M.İlyaslı, J.M.Seyfullayeva, 2009

Ön söz

Qeyri-üzvi kimya bir elm kimi yüzdən artıq kimyəvi elementin, o cümlədən yüksək aktivliyə malik metalların (məs., Na, K və s.), nəcib metalların (məs., Au və s.), aqressiv və digər qeyri metalların, təsirsiz - inert qazların (He və onun analoqları), onların əmələ gətirdiyi birləşmələrin xassələrini, quruluşunu, sintez və tədqiqat üsullarını əhatə edir.

Məlum olduğu kimi, ümumi dövri qanunauyğunluqlar qeyri-üzvi kimyanın labüd olan özülüdür. Bu baxımdan qeyri-üzvi kimya fənninin geniş və dərindən tədrisi üçün, elementlərin xassələri, quruluşu, reaksiyaya qabilliyi onların dövri sistemdə tutduğu yerə əsaslanır.

Lakin, bu elm sahəsi, kimyanın digər qolları kimi (üzvi kimya, biokimya və s.) öz məğzinə görə eksperimental xarakter daşıyır. Halhazıra qədər, qeyri-üzvi kimyanin geniş sahələri tam öyrənilməmişdir. Qeyri-üzvi kimyanın inkişafı ilə əlaqadar olaraq, aparılan tədqiqatlar, yeni birləşmələrin sintezinə, onların quruluşunun öyrənilməsinə, tətbiq sahələrinin genişlənməsinə səbəb olur.

Qeyri-üzvi kimya təkcə nəzəri deyil, eyni zamanda böyük praktiki əhəmiyyətə malik olan elm sahəsidir. Bu baxımdan qeyri-üzvi kimyanın geniş miqyasda tədrisi mühüm məsələlərdəndir.

Kitabda elementlər kimyasının nəzəri və eksperimental məsələləri nəzərdən keçirilmişdir. Dərslik iki cilddə buraxılmışdır. I cilddə qeyri-metallar (s- və sp-elementləri), II cilddə isə metallar (s-, sp-, d- və f-elementləri) bəhsləri təqdim edilmişdir.

Dövri sistemin bütün s- (H və He müstəsna olmaqla), d- və f-blok ekementləri metallardır. Onların sırasına otuz p- elementindən yeddisi də (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi) əlavə edilir. Qeyd edilən metallarandan başqa, II cilddə Ge, As və Sb xassələri geniş şəkildə verilmişdir.

Kitab ali məktəblərin kimya, biologiya fakültələrinin tələbə və magistrları üçün nəzərdə tutulmuşdur.

T.M.İlyaslı
J.M.Seyfullayeva

ELEMENTLƏRİN DÖVRİ SİSTEMİ

DÖVRLƏR \ QRUPLAR	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	1 H															2 He
2	3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac**	104 (Ku)	105 (Ns)	106	107	108	109	110								

*LANTANOIDLƏR	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**AKTINOIDLƏR	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 (No)	103 (Lr)

METALLARIN ÜMUMİ XASSƏLƏRİ

Məlum olduğu kimi, hələ qədim zamanlardan bütün bəsit maddələr iki sinfə - metallara və qeyri-metallara bölünmüşdür. Bu təsnifat, müxtəlif si-niflərə aid olan maddələrin fiziki və kimyəvi xassələrindəki mühüm fərqlərə əsaslanır. Qeyd etmək lazımdır ki, maddələrin xassələri, onlarda mövcud olan əlaqənin xarakterindən asılıdır. Məhz buna görə də metal və qeyri-metalların əmələ gətirdiyi bəsit maddələr biri-birindən kəskin fərqlənir.

Bəsit maddələrin yaranması zamanı eyni növ atomlar iştirak etdiyindən, burada polyar əlaqələrin yaranmasından (ion, kovalent) söhbət gedə bilməz. Yaranan əlaqə növləri yalnız qeyri-polyar kovalent və metal əlaqəsidir. Bu baxımdan qeyri-metalların xassələrini kovalent əlaqənin təbiəti müəyyən edirsə, bəsit maddələrin metallik xassələri metal əlaqəsinin xüsusiyyətlərindən asılı olur. Kovalent əlaqənin yaranması üçün element atomlarının valent elektronlarının sayı kifayət qədər olmalıdır. Elektron çatışmamazlığı olduqda isə atomlar arasında kollektiv elektronlar hesabına metal əlaqəsi meydana çıxır.

Kimyəvi elementlər arasında əksəriyyət təşkil edən metallar həm sənayedə və həm də müasir elmi tədqiqat işlərində mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu bəhsdə dövri sistemdə qrup və dövr boyu metalların xassələrindəki qanunauyğunluqlar və əsaslı fərqlər, onların təbii birləşmələri, alınma üsulları və əsasən də kimyəvi xassələri, elementlərin müxtəlif oksidləşmə dərəcəli birləşmələrinin davamlılığı, oksidləşdirici və reduksiyaedici xassələri, binar, daha mürəkkəb tərkibli və kompleks birləşmələrinin fiziki və kimyəvi xassələri, quruluşu əks edilmişdir. Verilmiş məlumatlar əsasında aydın görünür ki, əgər adi binar birləşmələr, məsələn oksidlər, halogenidlər ümumi qanunauyğunluqlara tabe olursa, metalların aşağı oksidləşmə dərəcəli birləşmələri - suboksidlər, subhalogenidlər maraqlı xüsusiyyətlər göstərərək tərkiblərində metal- metal əlaqəsi saxlayırlar. Qeyd etmək lazımdır ki, dövri sis-

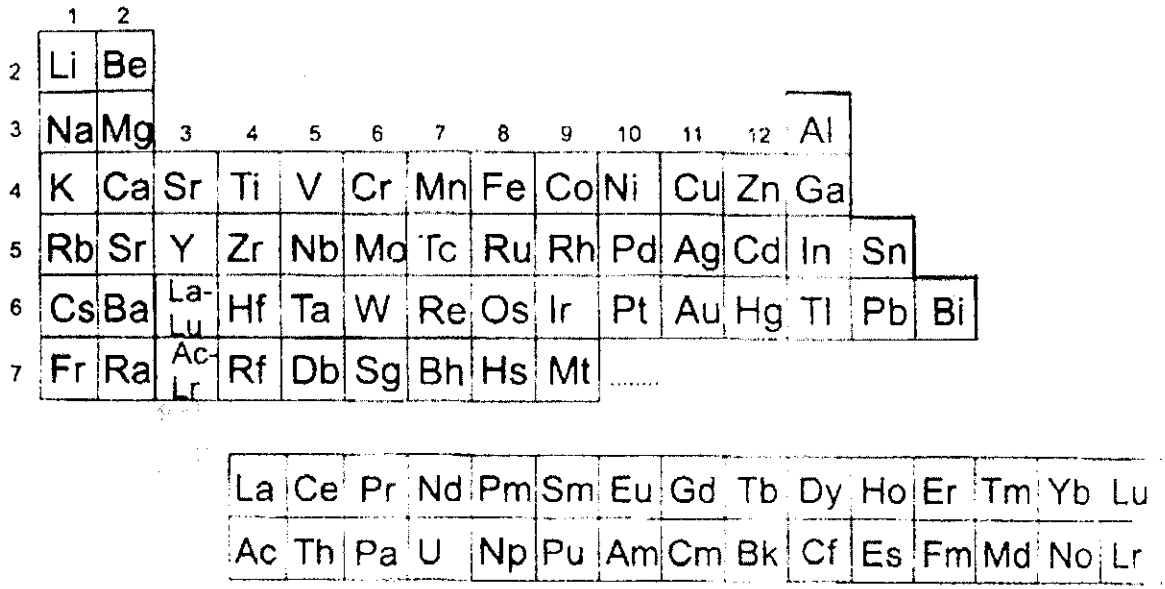
temin bütün s-, d-, f- blok elementləri (H, He müstəsna olmaqla) metallardır. Metallar sırasına eyni zamanda p-elementlər blokunun (Al, Ga, İn, Tl, Ge, Sn, Pb, Bi, Po) bir sıra elementləri də aid edilir.

Əgər elementlərin dövri sistemində IIIA və IVA (13-14) qrupları arasında şaquli xəttlə sərhəd çəksək, onda görərik ki, sol tərəfdə elektron çatışmamazlığı, sağda isə elektron artıqlığı olan elementlər yerləşir. Bu sərhəd Sintl sərhəddi adlanır. Lakin bu, o demək deyil ki, Sintl sərhəddi elementləri metallara və qeyri-metallara bölür. Məsələn, bir sıra elementlərin əmələ gətirdiyi birləşmələrdə valent elektronları (həyəcanlanmamış atomlarda) vakant d- orbitalına keçə bilir və bu halda valent elektronlarının sayı mümkün olan hallardan az olur. Yəni bu zaman elektron çatışmamazlığı meydana çıxdığından metal əlaqəli sıxlaşmış strukturlar meydana çıxır (Pb, Bi, Po və s.). Bu elementlər sintl sərhəddinin sağında yerləşirlər. Eyni zamanda bu sərhəddin solunda yerləşən elektron çatışmamazlığı ilə xarakterizə edilən bor tipik qeyri-metaldır. Bu, bor elementinin 2p orbitalının kaynosimmetrik olması ilə izah olunur.

Dövri sistemdə elementləri metal və qeyri-metallara bölən sərhəd dioqanal üzrə B-Al, Si-Ge, As-Pb, Te-Po arasından keçərək astatiumda bitir. Hal-hazırda məlum olan 109 elementdən 85-ü metallara aiddir.

Lakin metal və qeyri-metallar arasında kəskin sərhəd qoymaq mümkün deyil. Məsələn, Be, Al, Zn, Ga, Sb və s. elementlər şəraitdən asılı olaraq özlərini həm metal və həm də qeyri-metal kimi aparırlar, yəni amfoter xassəlidirlər. Bu elementlər dioqanal sərhəd ətrafında qruplaşıblar.

Metalların təbiətdə yayılması. Kimyəvi elementlərin əksəriyyəti təbiətdə birləşmələr şəklində yayılmışdır. Bu birləşmələrin xüsusiyyətləri onları əmələ gətirən elementlərin xassələrindən asılıdır. Metalların əmələ gətirdiyi təbii birləşmələrin xarakteri metalların gərginlik sırasındakı mövqeyindən çox asılıdır. Belə ki, fəal metalların əmələ gətirdiyi minerallar ion əlaqəli birləşmələr - yəni duzlardır. Məsələn, qələvi metallar təbiətdə halogenidlər, nitratlar, sulfatlar və



Şək. 1. Elementlərin Dövri sistemin yarımuzun variantında metal elementlərinin yerləşməsi

bəzi hallarda karbonatlar şəklində yayılmışdır. Bütün bu birləşmələr suda yaxşı həll olduğundan onlar əsasən dəniz, okean, duzlu göllərin, yeraltı mineral su mənbələrinin tərkibinə daxil olurlar. Yer səthində mineral qazıntılar kimi mərkəzləşmiş daş duz, şora və s. yataqlar su hövzələrinin quruması nəticəsində meydana gəlmişdir. Gərginlik sırasında hidrogendən sonra yerləşən nəcib metallar Au, Pt, Pd, Ru, Os və bir sıra başqaları təbiətdə sərbəst halda rast gəlinir.

Təbiətdə yayılmış metalların oksidləşdiricilərlə (O, Cl, S və s.) əmələ gətirdiyi birləşmələr filizlər və dağ süxurlarıdır. Filiz elə mineral toplusuna deyilir ki, ondan təmiz metal almaq iqtisadi cəhətdən əlverişli olsun. Yalnız bir metal almaq üçün yararlı olan filiz sadə (dəmir filizi), bir neçə metalın istehsalı üçün yararlı olan filiz isə kompleks filiz adlanır. Kompleks filizlərə sink-qurğuşun, Azərbaycanda tapılan "Filizçay" polimetallik filizlərini (Zn, Cd, Pb və bir sıra nadir elementlər) misal göstərmək olar. Metallar təbiətdə oksid, sulfid, karbonat və s. filizlər şəklində rast gəlinir. Zn, Al, Fe, Mn və nadir metallar həm tək oksid şəklində (Fe_2O_3 – hematit, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ – limonit, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ – boksit, TiO_2 – rutil, MnO_2 – pirolyuzit, α-Al_2O_3 – korund, SnO_2 – kassiterit və s.), həm də öz aralarında birləşmə əmələ gətirərək tapılırlar (məs. , $MgO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Al_2O_4$ şpinellər, maqnitli dəmir daşı, yaxud maqnetit $Fe_3O_4(FeFe_2O_4)$, biksbit $(Mn, Fe)_2O_3$, $PbCrO_4$ – xrom sarısı, PbO, $PbCrO_4$ – qurğuşun oksoxromat və s.).

Sulfidli filizlərə MoS_2 - molibdeniti, ZnS - sfaleriti, FeS - pirroteni, karbonatlı filizlərə – $CaCO_3$ - əhəng daşını, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ - dolomiti, $FeCO_3$ - sideriti, $Cu_2CO_3(OH)_2$ - malaxiti, $MgCO_3$ - maqneziti, $ZnCO_3$ - qalmeyi misal göstərmək olar. Sulfid və fosfat filizlərindən praktiki olaraq metal almaq üçün istifadə edilmir. Çünki bu zaman alınan metalların tərkibinə daxil olan kükürd və fosfor aşqarlarından azad olmaq olduqca çətindir.

Silikat və alümosilikatlar şəklində tapılan minerallara misal olaraq Mg_2SiO_4 - olevin, $Mg_3Si_4O_{11} \cdot H_2O$ - talk, $Na(AlSi_3O_8)$ - natrium çöl şpatı (albit), $K(AlSi_3O_8)$ - kalium çöl şpatı (ortoklaz), $Ca(Al_2Si_2O_8)$ - kalsium çöl şpatı (anortit), $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ - kaolin, $Be_2Al_2Si_6O_{18}$ - berilli göstərmək olar.

Bir sıra metallar təbiətdə halogenid filizləri – NaCl - qalit, KCl - silvin, $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ - karnalit, NaCl•KCl - silvinit və s. şəklində rast gəlinir.

Metalların ümumi alınma üsulları. Metalların alınma üsullarının mahiyyəti, onların ion halından sərbəst hala qədər reduksiya olunmasına əsaslanır. Alınan metalın fəallıq səviyyəsi artdıqca daha aktiv reduksiyaedicidən istifadə etmək lazım gəlir. Metallurgiyada tətbiq edilən tipik reduksiyaedicilər - hidrogen, karbon və aktiv metallardır (Al, Zn, Mg, Ca, qələvi metallar). Uyğun reduksiyaedicinin seçilməsi təkcə oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının özünün gedişi ilə deyil(ΔG-nin mənfi qiymətləri), eyni zamanda prosesdə gedən kənar reaksiyalardan da asılıdır.

Bir sıra metallar, onların oksidlərinin reduksiyasından alınır. Buna görə də sulfidli filizlər yandırılaraq oksidlərə çevrilir. Mo, W, Re və s. bu tipli metallar hidrogenotermik üsul ilə alınır

$$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$$

$$NH_4ReO_4 + H_2 = Re + NH_3 + H_2O$$

Karbotermik reduksiya üsulu ilə Fe, Pb, Sn, Cu və s. metallar alınır

$$Fe_2O_3 + C = Fe + CO$$

Aktiv reduksiyaedicilər kimi Al, Mg, Ca, qələvi metalların iştirakı ilə yüksək temperaturlarda metalların alınması prosesi metallotermiya üsulu adlanır. Bu üsulla kimyəvi cəhətdən fəal olan metallar alınır.

$$Cr_2O_3 + Al = 2Cr + Al_2O_3$$

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$

$$K_2BeF_4 + 2Na = Be + 2NaF + 2KF$$

Metalların, CO və H_2 qazları və karbonun iştirakı ilə yüksək temperaturda reduksiya yolu ilə alınması – pirometallurgiya prosesidir:

$$Fe_3O_{4(k)} + 4CO_{(q)} = 3Fe_{(k)} + 4CO_{2(q)}$$

$$VO_{(k)} + H_{2(q)} = V_{(k)} + H_2O_{(q)}$$

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

Cədvəl 1

Metalların əsas alınma üsulları

Üsul	İlkin forma	Alınan metal
	Fiziki üsullar	
Qarışıqların ayrılması	Külçə şəklində	Au, Hg, Ag, Pt, platin fəsiləsi elementləri
	Kimyəvi üsullar	
Hidrogentermiya	Oksidlər, halogenidlər, duzlar	Ga,In,Ge,Mo, Re,W
Karbotermiya	Oksidlər, duzlar	Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Pb, Sn, Zn, Cd, Cu, Mo, W, As, Sb, Bi
Alümotermiya	Oksidlər	qələvi-torpaq metallar, Cr, Fe, Co, Ni, Mn
Sinktermiya	Halogenidlər, duzlar	Ag, Au
Maqneziumtermiya	Oksidlər, halogenidlər	Be, Ti, Zr, Hf
Kalsiumtermiya	Oksidlər, halogenidlər	U, V, Nb, Ta, Sc, Y, La, lantanoidlər
Qələvi metallar ilə	Oksidlər	Nb, Ta, Ti, Zr, Hf
Elektroliz	Halogenidlər, duzlar	qələvi, qələvi-torpaq metallar, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Zn, Nb, Ta, Mn, Pb, Cu, lantanoidlər
Parçalanma və disproporsionlaşma	Halogenidlər, subhalogenidlər, karbonillər	Ge, Ti, Zr, Hf, Mo, W, Mn, V, Nb, Ta, Al, Fe, Co, Ni

Ən aktiv metallar - duz ərintilərinin elektrolizi üsulu ilə alınır. Elektrometallurgiya adını daşıyan bu üsul - elektrohidrometallurgiya və elektropirometallurgiya kimi iki hissəyə bölünür. Elektrohidrometallurgiya üsulu duz məhlullarının elktrolizinə, elektropirometallurgiya isə ərintilərin elektrolizinə əsaslanır. 1 saylı cədvəldə metalların ümumi alınma üsulları təqdim edilmişdir.

Yüksək təmizlik səviyyəsinə malik olan metalların alınması üçün metal karbonillərinin termiki parçalanma, monokristal yetişdirmə, zona əridilməsi, vakuum altında əridilmə proseslərindən geniş istifadə olunur.

Metalların fiziki xassələri. Metallar xarakterik metallik parlaqlığına malik, döyülə bilən, asanlıqla deformasiyaya uğrayan, plastik maddələrdir. Onlar istiliyi və elektriki yaxşı keçirirlər. Bunun səbəbi isə metalların kristallik qəfəsində lokallaşmamış elektronların olmasıdır.

Metalların əksəriyyəti yüksək isnilik və elektrik keçiriciliyinə malik olub, döyülməyə qabil plastik maddələrdir. Bu xassələr çox böyük intervalda dəyişir. Bunun əsas səbəbi atomlar arası əlaqələrin

Cədvəl 2

Bəzi bəsit maddələrin xüsusi elektrik müqaviməti və istilikkeçirmə əmsalları

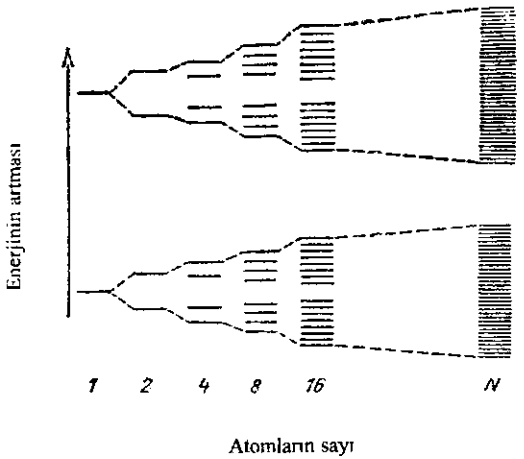
Maddə	Xüsusi el. müq. P, Om•sm	İstilik keç. Əmsalı kC/sm•e•k
Al	$2,66 \cdot 10^{-6}$	2,26
Cu	$1,61 \cdot 10^{-6}$	3,85
Ni	$6,84 \cdot 10^{-6}$	0,586
Ag	$1,56 \cdot 10^{-6}$	4,586
Fe	$9,71 \cdot 10^{-6}$	0,732
Pb	$20,6 \cdot 10^{-6}$	0,347
S	1023	0,0025
I_2	1015	-

möhkəmliyi, buxarlanma entalpiyalarının qiymətlərindəki fərqdir. Elektriki və istiliyi metalların eyni dərəcədə yaxşı keçirməməsi 2 saylı cədvəldən görünür.

Bunun səbəbi metallarda valent zonası ilə keçiricilik zonasının qapanmasıdır. Metalların kristal qəfəsində sərbəst elektronların (elektron qazının) olması, qeyri-metallarda isə olmamasını MO üsulu ilə aşağıdakı kimi izah etmək olar. İki eyni atomun biri-birinə yaxınlaşması zamanı valent elektron orbitalları arasında kvant-mexaniki qarşılıqlı təsiri nəticəsində iki müxtəlif enerjili MO əmələ gəlir. Bunlardan birinin enerjisi izolə edilmiş atoma nisbətən kiçik (bağlayıcı MO), digərininki isə böyükdür (boşaldıcı MO). Dörd, altı və s. sayda atomların qarşılıqlı təsiri nəticəsində valent AO həmin sayda MO parçalanmış olur. Böyük sayda atomların qarşılıqlı təsiri zamanı bağlayıcı və boşaldıcı molekulyar orbitallardan başqa, izolə edilmiş atomların enerjisinə təxminən bərabər olan bağlayıcı olmayan molekulyar orbitallar meydana gəlir. Bu isə metallarda ionlaşmamış atomların olması ilə izah edilir. Əgər nəzərə alsaq ki, mikroskopik kristalda Avaqadro ədədi qədər ($N_A=10^{23}$) atom qarşılıqlı təsirdədir, onda onların sayı qədər yaranan MO fasiləsiz enerji spektrinin əmələ gəlməsinə səbəb olacaqdır. Belə halda hər bir elektronun qonşu enerji səviyyəsinə keçməsinə cüzi miqdarda enerji tələb olunur. Əmələ gəlmiş energetik zonanın ümumi eni, yəni ən kiçik və ən yüksək enerjilər arasındakı fərq, qarşılıqlı təsirdə olan atomların sayı kifayət qədər çox olduqda, onların sayından asılı deyil. Zonanın eni 1eV qəbul edilərsə, onda 10^{23} diskret səviyyənin mövcudluğu energetik səviyyələr arasındakı məsamənin 10^{-23} eV bərabər olmasını aydın göstərir. Səviyyələr arası enerji fərqinin bu dərəcədə cüzi olması, zona daxilində enerjinin demək olar ki, fasiləsiz dəyişməsi haqqında mülahizə yürütməyi mümkün edir.

Zona nəzəriyyəsi 1926-cı ildə Fermi və Dirak tərəfindən təklif edilmişdir. Həmin nəzəriyyəyə əsasən enerji səviyyələrinin elektronlarla dolması Pauli prinsipinə əsasən gedir. Beləliklə, elektronlarla dolu səviyyələr və onlarla qonşu elktronsuz səviyyələr eyni zamanda mövcud olduğundan, elektron olduqca kiçik enerji hesabına qonşu boş

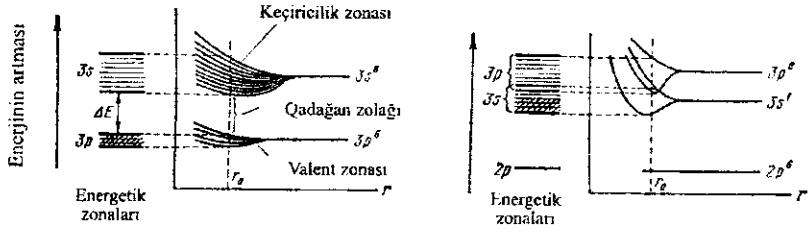
səviyyəyə keçə bilər. Əgər, hər hansı bir qələvi metalın, məsələn, kalium kristalında N qədər atom olarsa, bunlar N sayda enerji səviyyəsi yaradır. Burada N/2 səviyyə elektronlarla dolur və bunların cəmi valent səviyyəsini əmələ gətirir. Qalan N/2 miqdarında boş səviyyə keçiricilik zonasını təşkil edir. Sahənin təsiri nəticəsində, yaxın dolu zonadan (Valent zonasından) elektronlar keçiricilik zonasına keçərək, keçiriciliyi yaradır. Metallarda valent zonası ilə keçiricilik zonasının enerji fərqinin sərhəddi kəskin fərqlənmədiyi üçün onlar yüksək elektrik keçiriciliyinə malik olurlar. Qeyri-metallarda bu fərq çox böyük olduğundan onlar izolyator xassəlidirlər. Bu baxımdan yarımkeçiricilər aralıq vəziyyət təşkil edirlər.



Şək. 2. Atomların ardıcıl olaraq birləşməsi zamanı energetik zonaların qurulması.

Metallarda kimyəvi əlaqənin yaranmasında iştirak edən enerji buludları sərbəst "elektron qazı" şəklində olduğundan, metallik əlaqə yaradırlar və elə bu səbəbdən də metalların atom radiusları nisbətən böyük olur.

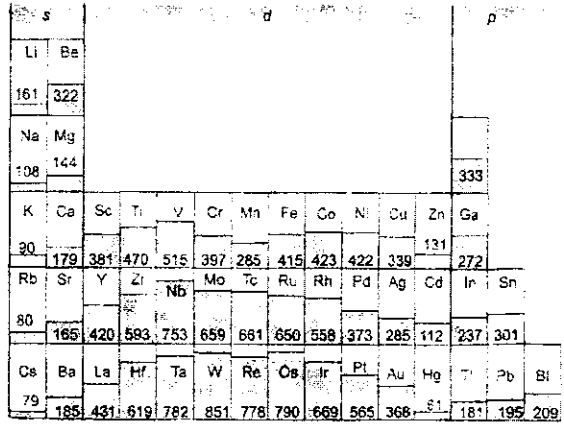
Qeyd etmək lazımdır ki, metalların göstərilən xassələri, yəni istilik və elektrik keçiriciliyi, plastikliyi və s. geniş intervalda dəyişir və bu da atomlar arası əlaqələrin davamlılığından asılı olur. Əlaqələrin davamlılığını metalların buxarlanma entalpiyaları çox gözəl əks etdirir.



Şək.3. Atomlar arası məsafə (r) ilə enerji arasında asılılıq: a) zolaqlar örtülmür (kovalent və ya ion kristallarda); b) zona örtülür (metallarda).

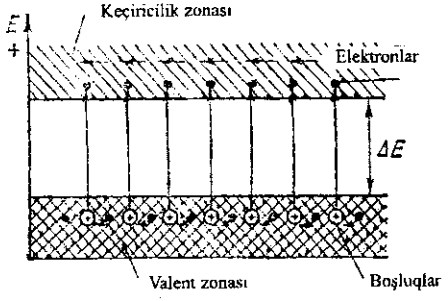
Ən kiçik buxarlanma entalpiyalarına qələvi metallar və sink yarımqrupu elementləri malikdirlər, elə buna görə də natrium və civə kimi metallar qazboşaldıcı lampaların (lüminssens və küçələri işıqlandırmaq üçün istifadə olunan lampalar) hazırlanmasında geniş istifadə edilir. Ən yüksək entalpiyaya malik olan metallar 4d- və 5d- elementlər sıralarının ortalarında yerləşir və göründüyü kimi maksimal buxarlanma entalpiyasına malik olan element volframdır. Volfram çox yüksək temperaturlarda həddən artıq zəif buxarlandığından, ondan hazırlanan nazik məftillər közərtmə lampaların geniş tətbiq edilir.

Metalların kristal quruluşları. Metalların kristal quruluşunu müxtəlif üsullarla öyrənirlər. Bu üsullar iki yerə ayrılır: 1) kristalların xarici formalarını və 2) metalların daxili quruluşunu öyrənən üsullar.



Şək.4. Dövri sistemin s-, p-, d- elementlərinin buxarlanma entalpiyaları (kC/mol).

Xarici quruluşun öyrənilməsi məqsədi ilə mikroquruluş analizi (MQA) aparmaq üçün, şliflənmiş və zədələnərək quruluşu ortalığa çıxarılmış nümunələri metalloqrafik mikroskoplarda (MİM-7, MİM-8 e. e.) əks edici şüaların təsiri altında tədqiq edirlər. Bu zaman kristal sərhədləri zədələyicinin təsirindən tez dağıldığından şüanı udur. Bu mikroskop altında kristalın xarici quruluşu qara sərhəd şəklində görünür.

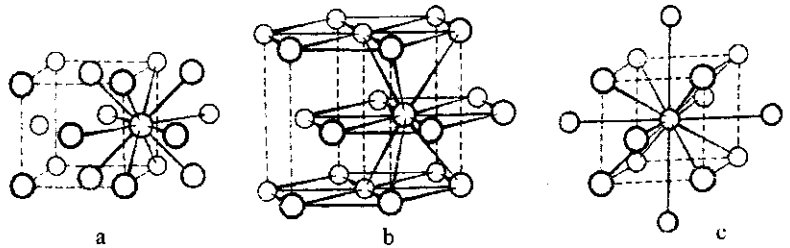


Şək.5. Zona nəzəriyyəsinə görə yarımkeçiricilərdə elektrik keçiriciliyinin mexanizmi

Kristalların daxili quruluşunu rentgen quruluş analizi (RQA) vasitəsilə öyrənirlər. Bu məqsədlə URS-55, Dron rentgen cihazlarından istifadə edilir. Əksər metallar üçün 3 tip quruluş xarakteridir:

- Həcmə mərkəzləşmiş kubik quruluş, k.ə. =
  8 (Li, Na, K, V, Cr, Fe, Pb, W və s.)
- səthə mərkəzləşmiş kubik quruluş, k.ə. =
  12 (Al, Ca, Fe, Ni, Cu, Ag, Au və s.)
- kip qablanmış heksoqanal quruluş, k.ə. =
  12 (Bi, Mg, Cd, Ti, Co, Zn).

Şəkildə bu tip quruşların elementar qəfəsləri verilmişdir.

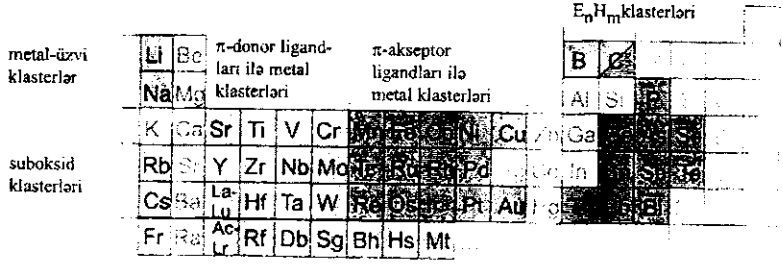


Şək.6. Metalların quruluşu:
a) səthəmərkəzləşmiş kubik kristal qəfəsi; b)kip qablanmış heksaqonal kristal qəfəsi; c) həcməmərkəzləşmiş kubik kristal qəfəsi.

Metalların kimyəvi xassələri. Metalların xarici valent elektronları nüvədən çox aralı olduğundan ionlaşma potensialları çox kiçikdir və buna görə də onlar asanlıqla elektron verərək reduksiya edici rolunu oynayırlar. Metallar- halogenlər, O_2, S, N_2, P, C, Si, H_2 və s. bəsit maddələrlə reaksiyaya daxil olaraq, binar birləşirlər əmələ gətirirlər.

Ən çox fəallıq göstərən I və II qrupun s- elemetləridir. p-Elementləri içərisində ən fəal metal alüminiumdur.

Əksər metalların xaraketer kimyəvi xassələri onların +1 ,+2 və ya +3 oksidləşmə dərəcələrinlə oksid və hidroksid əmələ gətirmə qabiliyyəti və turş mühitdə hidratlaşmış kationlar şəklində mövcud olmalarıdır. Metalların böyük əksəriyyəti oksigenlə qarşılıqlı təsirdə



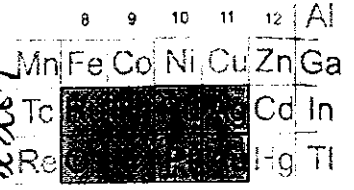
Şək.7. Klaster əmələ gətirən element sinifləri.

olaraq oksidlər əmələ gətirir. Lakin bu proseslərin gedişi termodinamiki nöqteyi-nəzərdər və sürətinə görə yəni kinetik baxımdan müxtəlif olur. Belə ki, aktiv metallar və onların ən parlaq nümayəndəsi olan sezium havanın oksigeni ilə təmasda olduqda alışıb yanır, yəni proses çox böyük sürətlə gedir. Alüminium, dəmir və bir sıra bu tipli metallar isə həmin qarşılıqlı təsir nəticəsində kimyəvi cəhətdən çox davamlı olan oksid təbəqəsi ilə örtülərək passivləşir, bu isə onların geniş tətbiq sahələrinə malik olmarına səbəb olur. Adi şəraitdə oksid əmələ gətirməyən metalların sayı olduqca azdır. Onlar nəcib metallar adlandırılır və dövri sistemin yarımuzun variantanda d-blok elementlərinin aşağı sağ bölməsində yerləşir.

Bu metallardan Ag, Au və Pt geniş kütlələr içərisində ən çox məlum olanlardır. Elementlərin d-bloklarının ortalarında yerləşən met-

alların xassələri çox rəngarəngdir. Belə ki, onlarla müxtəlif oksidləşmə dərəcələrində mövcud olur, çoxsaylı kompleks birləşmələr əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdirlər.

Ənənəvi olaraq, metalların kimyəvi xassələri dedikdə onların əsasən ion tipli birləşmələri və tək bir mərkəzi metal ionu saxlayan kompleksləri nəzərdən keçirilir. Lakin maddələrin quruluşunun öyrənilməsi sahəsində müasir fiziki üsulların inkişafı, aryıq müəyyən etməyə imkan verdi ki, d-metallarının əmələ gətirdiyi birləşmələr arasında metal-metal əlaqəsi saxlayan çoxlu saylı birləşmə vardır və M-M əlaqəsi təmiz metallardakı əlaqələr ilə müqayisə olunacaq uzunluqlu və yaxud da ondan daha qısadır. Bu nəticələr əsasında birləşmələrin rentgenstruktur analiz üsulları ilə tədqiqi yeni klaster tipli əlaqə (M-M) saxlayan birləşmələrin sintezinə təkan verdi. Hal-hazırda dövrü sistemin hər bir elementlər bloku üçün (əsasən də d-bloku) metal və qeyri-metal klasterləri məlumdur.

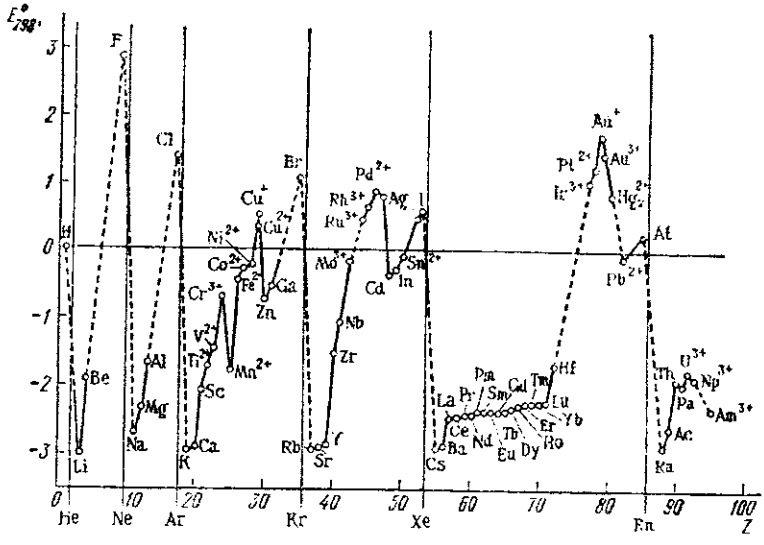


Şək.8. Nəcib metalların Dövri sistemdə yeri

Metalların kimyəvi xassələri çox müxtəlif olsa da, hər bir element bloku həm elementlərin özünün və həm də onların əmələ gətirdiyi uyğun müxtəlif birləşmələrin xassələrində müəyyən ümumi qanunauyğunluqlar göstərir.

Metalların sulu mühitdə kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi rus alimi N.N.Beketovun adı ilə bağlıdır. N.N.Beketov standart şəraitdə metalların hidrogen elektroduna nəzərən standart elektrod potensiallarını təyin etmiş və onların ədədi qiymətlərindən və işarəsindən asılı olaraq bütün metalları (hidrogen daxil olmaqla) müəyyən ardıcılıqla gərginlik sırasında düzmüşdür. Metalların biri-birini və hidrogeni birləşmələrinin tərkibindən sıxışdırıb çıxarmasına əsaslanan bu empirik üsul, faktiki olaraq, metalların fəallıq sırasını əmələ gətirmişdir. Müəyyən edilmiş standart elektrod potensialları əsasında, kimya üçün böyük əhəmiyyətə malik olan, iki nəticəyə gəlmək olar:

- əvvəla, daha mənfi elektrod potensialına malik olan metallar, nisbətən müsbət elektrod potensiallı, yəni az fəal metalları onların duzlarının sulu məhlullarından sıxışdırıb çıxara bilirlər. Məsələn: $Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$ reaksiyası yalnız soldan sağa yönələ bilər. Əks reaksiya demək olar ki, mümkün deyil;
- hidrogenə nəzərən mənfi elektrod potensialına malik olan metallar hidrogeni turşuların tərkibindən sıxışdırıb çıxara bilirlər. Əksinə, hidrogenə nisbətən müsbət elektrod potensialına malik olan metallar hidrogeni sıxışdırıb çıxara bilmirlər.



Şək.9. Elementin atom nömrəsi ilə sulu məhlulda standart elektrod potensialı arasında asılılıq.

9 saylı şəkildə metalların sulu məhlulda standart elektrod potensiallarının (E^{0}_{298}) elementin dövri sistemdəki sıra nömrəsindən asılılığı verilmişdir.

Elementlərin kimyəvi fəallığı, onların həmin sırada atom və ion radiuslarının, atomların ionlaşma potensiallarının, bəsit maddələrin süblümə istiliyinin və eyni zamanda kristal qəfəsinin enerjisinin dəyişmə xarakterindən asılıdır.

Metallar bir sıra qeyri-metallarla metallaq xassələrinə malik olan birləşmələr əmələ gətirir. Bu tipli birləşmələri və metallar arası kimyəvi qarşılıqlı təsir problemlərini qeyri-üzvi kimyanın tərkib hissələrindən biri olan metallokimya öyrənir. Metalları - metallar arası kimyəvi qarşılıqlı təsirin güclənməsi sırasında düzdükdə, onların biri-birinə olan münasibətini belə təsnif etmək olar:

a) metallar biri-biri ilə nə maye, nə də bərk halda qarşılıqlı təsirdə olmur;

b) metallar maye halda biri-biri ilə qarışır, bərk halda isə evtektika əmələ gətirir;

c) metallar bir-biri ilə həm maye və həm də bərk halda hər hansı tər-kibdə məhlullar əmələ gətirirlər;

d) Metallar bir-birilə intermetallik birləşmələr əmələ gətirirlər.

İntermetallik birləşmələr adi valentlik qanununa tabe olmurlar ($LiNi_5$, CuSn, NiAl, $CuSn_8$). Bu birləşmələrdə homoatomlu əlaqə saxlanır (Me-Me) və onlar Yum-Rozeri qaydasına tabe olurlar. Bu qaydaya əsasən valent elektronları sayının atomların sayına olan nisbəti sabit kəmiyətdir.

Metalların duru turşularla qarşılıqlı təsiri. Turşu məhlullarında ayrılan hidrogenin hesabına metalların oksidləşməsi, təmiz suya nisbətən daha fəal gedir. Belə ki, OH_3^+ ionlarının qatılığının artması,

$$H^+_{(m)} + e^- = 1/2H_{2(q)}$$

sisteminin elektrod potensialının mənfi qiymətlərinin azalmasına səbəb olur və elə buna görə də turşularla reaksiyaya daxil olan metalların sayı su ilə qarşılıqlı təsirdə olan metallara nisbətən daha çoxdur. Bu zaman hidroksonium ionlarının artıqlığı hidroksidlərin əmələ

gəlməsinə mane olduğundan, bəsit maddə kimi reaksiyaya daxil olan metallar, kation akvakompleksləri əmələ gətirirlər:

$$2Al_{(b)} + 6OH_3^+{}_{(məh)} + 6H_2O_{(m)} = 2[Al(OH_2)_6]^{3+}{}_{(məh)} + 3H_{2(q)}$$

$$2Al_{(b)} + 6HCl_{(məh)} = 2AlCl_{3(məh)} + 3H_{2(q)}$$

Bir sıra hallarda metalların turşular ilə qarşılıqlı təsiri zamanı suda pis və yaxud da təmamilə həll olmayan maddələr alınaraq, reaksiyanın gedişini xeyli ləngidir və beləliklə də onun səthini passivləşdirərək, sonrakı oksidləşmədən qoruyur. Məsələn, qurğuşunun duru sulfat, xlorid və s. turşularla qarşılıqlı təsiri zamanı suda həll olmayan $PbSO_4$, $PbCl_2$ və s. alınır.

Metalların oksidləşdirici turşularla qarşılıqlı təsiri. Nitrat və qatı sulfat turşularının oksidləşdirici xarakteri OH_3^+ ionları hesabına deyil, NO_3^- və SO_4^{2-} ionlarının təsiri nəticəsində baş verir. Bu turşuların reduksiya məhsullarının xarakteri isə onların qatılığından və bəsit maddənin təbiətindən asılı olur. Aşağı oksidləşmə dərəcələri xarakter olan elementlər nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsir zamanı akvakomplekslər əmələ gətirirlər:

$$Cu + 2NO_3^- + 4OH_3^+ = [Cu(OH_2)_6]^{2+} + 2NO_2$$
$$3Cu + 2NO_3^- + 8OH_3^+ + 6H_2O = 3[Cu(OH_2)_6]^{2+} + 2NO$$

və ya

$$Cu + 4HNO_{3(q)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$
$$3Cu + 8HNO_{3(d)} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Yüksək oksidləşmə dərəcəsi xarakter olan elementlərin, qatı nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsiri zamanı həmin elementlərin oksigenli turşuları əmələ gəlir. Bu zaman nitrat turşusunun tərkibindəki azot (V), NO-ya kimi reduksiya olunur:

$$3Re + 7HNO_3 = 3HReO_4 + 7NO + 2H_2O$$

Qatı sulfat turşusu metallarla reaksiya zamanı özünü nitrat turşusu ilə analoji aparır. Bu zaman sulfat turşusu əsasən SO_2-yə kimi reduksiya olunur:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Metalların qələvi məhlulları ilə qarşılıqlı təsiri. Metalların qələvi məhlulları ilə qarşılıqlı təsiri zamanı mühitdə OH^- ionlarının artıqlığı mövcud olduğundan, bu reaksiyalara yalnız anion kompleksləri əmələ gətirməyə meyilli olan metallar (amfoter xassəli) daxil olurlar:

$$Zn_{(b)} + 2H_2O_{(m)} + 2OH^-_{(məh)} = [Zn(OH)_4]^{2-}_{(məh)} + H_{2(q)}$$

Bu zaman metalların oksidləşməsi hidrogenin ayrılması ilə müşayət olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, qarşılıqlı təsir nəticəsində əmələ gələn kompleks anionun davamlılığı artdıqca, reaksiyanın gedişi asanlaşır. Belə ki, Zn, Al və Be hidroksoanionları $[E(OH)_n]^{x-}$ daha davamlı olduqlarından, bu metallar qələvilərin sulu məhlullarında asanlıqla həll olurlar.

Ərintilər. Ərinti iki və daha artıq elementlərin bir yerdə əridilməsi nəticəsində əmələ gəlir. Maye halında əksəriyyət metallar bir-birində həll olub, eynicinsli maye ərinti əmələ gətirirlər. Belə qarışıqlar bərkidikdən sonra da homogen sistem kimi qalarsa, onlara bərk məhlullar deyilir. Bərkimə prosesi zamanı iki və artıq bərk fazanın meydana gəlməsi baş verə bilər. Hər iki halda ərintinin mikroskop altında tədqiqi göstərir ki, birinci sistem eyni tipli kristallitlərdən, ikinci sistem isə müxtəlif növ kristallitlərdən təşkil olunub. İkinci sistemdəki kristallitlər -təmiz metal, hər iki metalın əmələ gətirdiyi bərk məhlullar və ya intermetallik birləşmələr ola bilər. Elə buna görə də ərintilərin

təbiəti çox mürəkkəbdir. Ərintilərin xassələrini onların tərkibindəki elementlərin təbiətindən, onların qarşılıqlı təsirindən və onların nisbətindən asılıdır. Ərinti başqa üsullarla - əridilmədən də (elektroliz, bişirmə, süblimasiya və s.) alına bilər. Bu növ ərintilərə psevdoərinti deyilir.

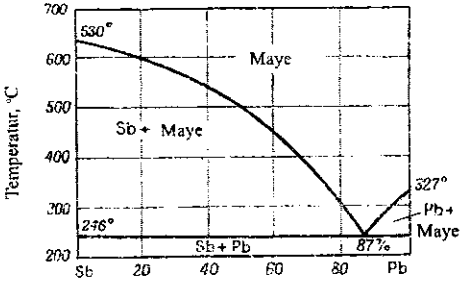
Ərintilərin xassələrinin öyrənilməsində hal diaqramlarının böyük əhəmiyyəti vardır. Hal diaqramları müxtəlif tərkibli ərintilərin temperatur dəyişikliyindən asılı olaraq, halını müəyyənləşdirir və tərkiblə xassə arasında asılılığı həndəsi ifadə edir. Belə diaqramlar, ərintinin halının minimal Gibbs enerjisinə cavab verdiyi halı ifadə etdiyindən tarazlıq diaqramları da adlandırılır. Hal diaqramlarını təqribi olaraq ərimə əyrilərinin (termoqrafda alınan) ədədi qiymətləri əsasında qururlar. Ərimə əyriləri müəyyən tərkibli ərinti üçün zaman - temperatur asılılığının öyrənilməsidir.

Maye ərinti (məhlul) kristallaşdıqda aşağıdakı üç struktur növlərini əmələ gətirir:

1) mexaniki qarışıq
2) bərk məhlul
3) kimyəvi birləşmə

Müxtəlif tərkibli ərintilərin soyudulma əyriləri əsasında A-B sisteminin hal diaqramını qurmaq olar. Diaqramların aşağıdakı tipləri məlumdur.

1) İki metalın mexaniki qarışıq əmələ gətirməsinə misal Pb-Sb sistemini göstərmək olar.

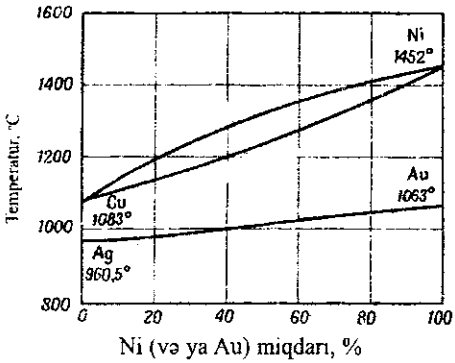


Sb+Pb sistemi

Şək.10. Sb+Pb sistemi.

Metallar bərk halda biri-birində həll olmur, evtektika əmələ gətirir.

2) Qeyri-məhdud həllolma .

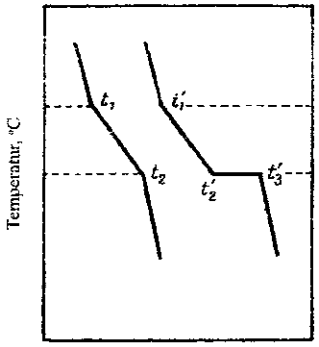


Şək.11. Ni+Cu və Ag+Au sistemləri.

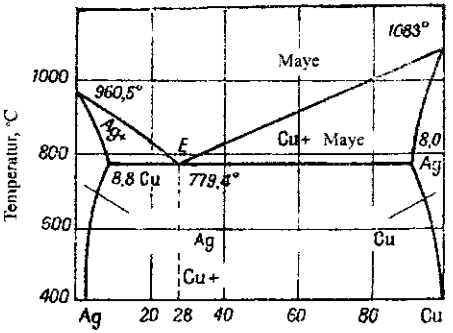
Qeyri-məhdud həll olma nəticəsində bərk məhlullar alınır.

3) Qismən həllolma.

Evtektika – yunanca "evtektikos" asan, yaxşı əriyən deməkdir.



Şək. 12. Soyudulma əyriləri



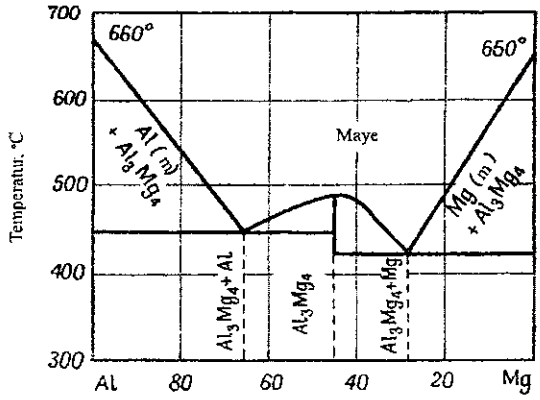
Şək.13. İki qismən həll olan metal.

4) Birləşmə əmələ gətirən ərintilərin hal diaqramına misal Al + Mg sistemini göstərmək olar.

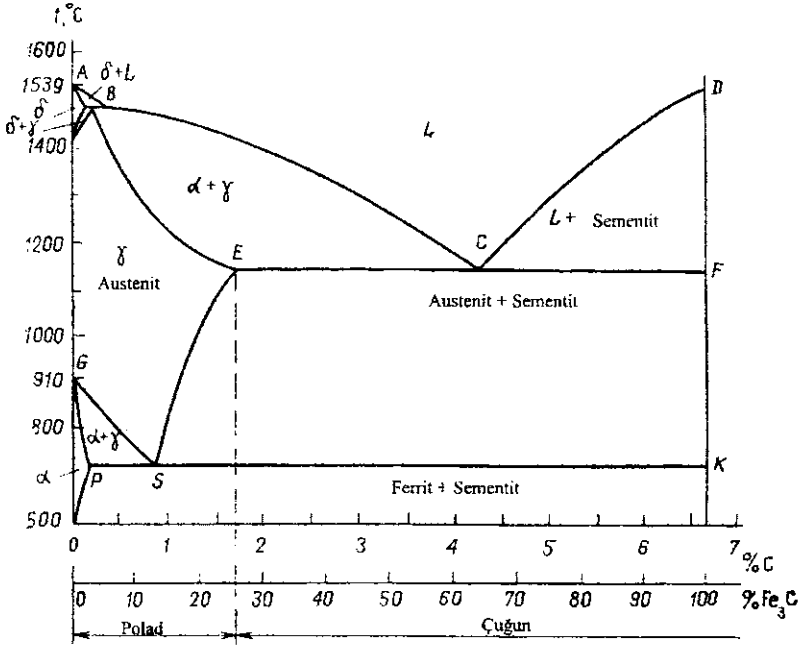
Bu sistemdə Al_3Mg_4 birləşməsi əmələ gəlir, birləşmə həm Al və həm də Mg ilə evtektika əmələ gətirir. Bəzi metallar öz aralarında bir neçə müxtəlif tərkibli birləşmələr əmələ gətirirlər: Pr_3Ga, Pr_3Ga_2, PrGe, $PrGa_2$. Bu birləşmələr adi valentlik qanununa tabe olmurlar və intermetallidlər adlanırlar.

Şək.14. Al+Mg sistemi.

Davamlı intermetallik birləşmələrin əmələ gəlməsi



Olduqca böyük praktiki əhəmiyyəti olan sistemlərdən Fe-C sistemini göstərmək olar.



Şək. 15. Fe-C sisteminin hal diaqramının bir hissəsi

Diaqramları oxumağı bacarmaqla sistemdə gedən kimyəvi qarşılıqlı təsirin mahiyyətini bilmək olur. Kimya, diaqram şəklində beynəlxalq dilə malikdir.Üçlü metallik sistemlərin də hal diaqramları vardır.

Metalların korroziyası. Xarici mühitin kimyəvi təsiri ilə metalların və onlardan hazırlanmış məmulat və avadanlıqların özbaşına dağılmasına korroziya deyilir. Korroziya latın sözü olub, "corrodere" – yeyilmə, dağılma deməkdir. Dəmirin havada paslanması, yüksək temperaturda dəmir oksidlərinin əmələ gəlməsi, metalların turşularda həll olması korroziyaya misal ola bilər. Korroziya nəticəsində metallar öz qiymətli xassələrini itirirlər. Belə ki, onların plastikliyi, davamlılığı azalır və bunun nəticəsi kimi hərəkət edən maşın detalları arasında sürtünmə qüvvələri artır, bu isə detalların ölçülərinin dəyişməsinə səbəb olur. Dünyada hər il 20 milyon ton metal korroziya nəticəsində sıradan çıxır.

Korroziya prosesini metallik vəziyyətdən ion vəziyyətinə keçid kimi müəyyən etmək olar.

Kimyəvi korroziya. Ktmyəvi korroziya zamanı metallar, elektrik cərəyanı keçirməyən quru qaz və ya mayelər ilə təmasda olur. Belə proseslərə yüksək temperaturda dəmir oksidlərinin əmələ gəlməsi prosesini və s. göstərmək olar. Bu zaman məhz metal səthinin reaksiyaya daxil olan hissələrində reaksiya məhsulları əmələ gəlir. Artıq 250-399°C temperaturda gözə görünən oksid təbəqəsi dəmirin səthini örtmüş olur. Temperatur 600°C-dən yüksəyə qalxdıqda metal, müxtəlif oksidləşmə dərəcələrinə malik FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3 oksidlərindən təşkil olunmuş təbəqə ilə örtülür. Əmələ gəlmiş örtükdə məsamələr olduğundan, metalın səthi oksigen nüfuzundan azad ola bilmir və bunun nəticəsində oksidləşmə prosesinin qarşısı alınmır, yəni oksid təbəqəsi mühafizə funksiyasını daşımır. Temperaturun daha da artması oksidləşmə prosesinin sürətini artırır.

Bir sıra hallarda metalın səthində yaranmış oksid təbəqəsi oksidləşmə prosesinin qarşısını alır. Mühafizə fuksiyasını daşıyan belə

təbəqə, metalın səthinə həm qazların və həm də mayelərin nüfuzunu dayandırır. Bu cür mühafizə üçün metalın səthi təmamilə oksid təbəqəsi ilə örtülməlidir. Aparılmış hesablamalar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu yalnız metal oksidinin həcminin, həmin oksidin əmələ gəlməsinə sərf olunan metalın həcmindən böyük olduğu halda mümkün olur:

$$V_{oksid} / V_{metal} > 1$$

Qələvi və qələvi-torpaq metalları üçün bu şərt qorunmur. Yəni onlar üçün $V_{oksid} / V_{metal} < 1$ olduğundan, onların üzərində əmələ gələn oksid təbəqəsi mühafizə xassələrinə malik olmur, buna görə də onlar korroziyaya qarşı davamsız metallar sırasına daxil olurlar. Alüminium və xrom kimi metalların kimyəvi cəhətdən aktivliyinə baxmayaraq, onların səthi yüksək mühafizə xassələrinə malik olan oksid təbəqəsi ilə örtülür və onlar atmosfer şəraitində korroziyaya qarşı çox davamlı olurlar.

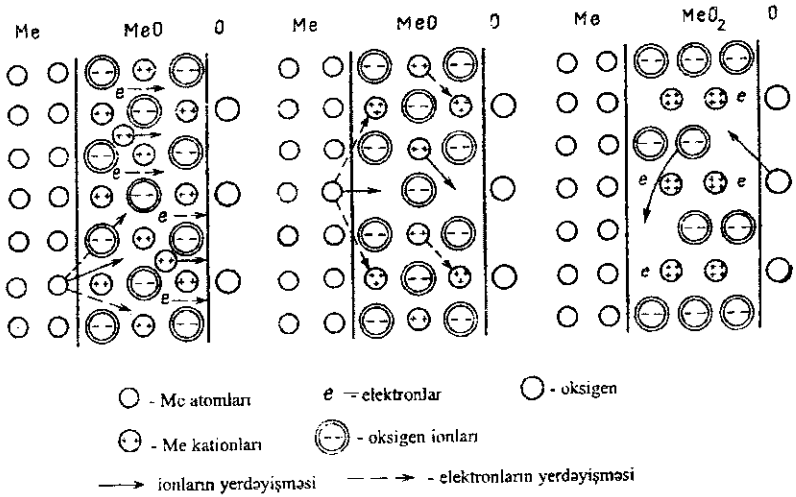
Əgər oksid təbəqəsi ilə örtülmüş metalların səthində korroziya prosesi davam edirsə, deməli həmin təbəqədən oksigen atomlarının metala tərəf və metal atomlarının əks istiqamətdə diffuziyası davam edir. Qeyd edilən diffuziya prosesi iki mexanizm üzrə gedə bilər:

a) kristal qəfəsindəki düyünlərarası boşluqlarda ionların hərəkəti;

b) kristal qəfəsinin boş düyünlərində ionların hərəkəti.

Bu mexanizmlər mühafizə örtüklərinin böyüməsi hallarında özünü doğruldur:

- ZnO, CdO, BeO, Al_2O_3 və s. oksid təbəqələrinin (şək. 16a);
- boş kation və ya anion düyünləri olan kristal qəfəsilərində oksid təbəqələrinin - Cu_2O, FeO, NiO, CoO və s. (şək. 16b);
- Fe_2O_3, ZrO, TiO_2 və s. oksid təbəqələrinin yaranması zamanı (şək. 16c).



Şək. 16 . Oksid təbəqələrində diffuziya mexanizminin sxemi

Birinci mexanizmdə mühafizə təbəqəsində düyünlər arası boşluqlarda kationların diffuziyası həmin istiqamətdə ekvivalent miqdarda elektronların yerdəyişməsi ilə müşayət olunur. İkinci mexanizmdə diffuziya "elektron defektləri" üzrə gedir.

Yüksək temperaturlarda havada metalların oksidləşməsinin intensiv getməsinin səbəbi, oksid təbəqəsində diffuziya prosesinin daha sürətlə baş verməsi ilə əlaqədardır.

Elektrokimyəvi korroziya. Çox zaman metal və ya ərinti sistemi daxilində qalvanik cütlər əmələ gəlir və bunun nəticəsi kimi elektrik cərəyanı yaranaraq, onların dağılmasına səbəb olur. Bu proses elektrokimyəvi korroziya adlanır. Korrziyanın bu növü adi şəraitdə ən geniş yayılmışdır. Elektrokimyəvi korroziya zamanı oksidləşmə - anod prosesi, reduksiya isə katod prosesidir. Anod proseslərinə misal olaraq dəmirin həll olmasını:

$$Fe = Fe^{2+} + 2e^{-}$$

və korroziya nəticəsində bərk maddələrin əmələ gəlməsini göstərmək olar:

$Cd + 2H_2O = Cd(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$

Geniş yayılmış katod proseslərinə hidrogenin ayrılmasını:

$2H^+ + 2e^- = H_2$

həll olmuş oksigenin reduksiyasını göstərmək olar:

$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ və ya $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

Qeyd etmək lazımdır ki, elektrokimyəvi korroziyanın meydana gəlməsi üçün elektrolit məhlulu ilə təmasda olan iki müxtəlif növ metalın mövcudluğu vacibdir. Yüksək təmizliyə malik metallar korroziyaya məruz olmurlar. Elektrokimyəvi korroziya zamanı elektron seli aktiv metaldan passiv metala doğru yönəlir və beləliklə də aktiv metal korroziyaya uğrayır. Qalvanik cüt əmələ gətirən metallar gərginlik sırasında biri-birindən nə qədər uzaq yerləşərlərsə, korroziyanın sürəti bir o qədər artmış olar.

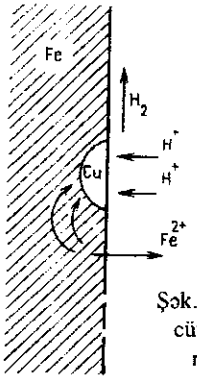
Misal olaraq, xlorid turşusu məhlulunda mis ilə təmasda olan dəmirin korroziya prosesini nəzərdən keçirək. Burada (-)Fe/HCl/Cu(+) (şək. 42) qalvanik cütü yaranır. Korroziya prosesində dəmir misə doğru elektronları yönəldərək oksidləşir və Fe^{2+} ionları şəklində məhlula keçir. Bu zaman hidrogen ionları misin üzərində reduksiya olunur:

$2H^+ + 2e^- = H_2$

Məhlula keçmiş Fe^{2+} ionları OH^- ionları ilə birləşir.

$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$

$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3$



Şək. 17 . Qalvanik cütün fəaliyyət mexanizmi

Sonradan dəmir hidroksidi (III) su ayıraraq FeO(OH) tərkibli pas əmələ gətirir.

Elektrokimyəvi korroziya nəzəriyyəsinə əsasən metal ilə elektrolitin toxunma səddində böyük miqdarda mikroqalvanik elementlər əmələ gəlir və bu zaman metal hissəcikləri anod, daha müsbət potensiala malik metallar, qarışıqlar və s. isə katod rolunu daşıyır. Anod həll olmaya məruz qalır, katodun üzərində isə hidrogen ayrılır.

Bu tipli mikrocütlərin meydana gəlməsi üçün qarışıqların olması heç də vacib deyil. Metal səthinin mexaniki işlənməsi zamanı elektrod potensiallarının dəyişməsi halları müşahidə olunur. Elə bu səbəbdən də metalın deformasiyaya məruz qalmış hissəsi ilə deformasiya olunmamış hissələrinin toxunması artıq potensiallar fərqinin yaranması üçün kifayətdir. Bu zaman səthin deformasiya olunmuş hissəsi korroziyaya uğrayır. Potensiallar fərqi eyni zamanda metalın açıq hissəsinin, qoruyucu örtüyü olan digər hissəsi ilə toxunma səddində də meydana çıxır.

Müəyyən edilmişdir ki, korroziya prosesi öz-özünə yaranan prosesdir və ona görə də onu lokal elementlərin təsiri ilə əlaqələndirmək olmaz. Yalnız onu qeyd etmək lazımdır ki, bu elementlərin mövcudluğu korroziya prosesini gücləndirir.

Yeraltı korroziya. Yeraltı korroziya torpaqda həll olmuş müxtəlif maddələrin və yaxud da seyrələn (dolaşan) cərəyanların təsiri altında baş verir. Bu zaman korroziyaya qaz-, su-, neftkəmərləri, kabellərin metallik örtükləri və bir sıra başqa metal konstruksiyaları məruz qalır.

Korroziyadan mühafizə üsulları. Metalların elektrokimyəvi korroziyası fasiləsiz olaraq, daima baş verdiyindən xalq təsərrüfatına böyük zərər vurur. Bunun qarşısını almaq üçün müxtəlif üsullar işlənib hazırlanmışdır. Bu üsulların ən qədimi və sadəsi metal səthlərinin qeyri-metallik örtüklərlə (lak, rəng) örtülərək, ətraf mühit ilə təmasdan mühafizə edilməsidir. Bu məqsəd ilə kimyəvi üsullardan da istifadə edərək, metalların səthini sıx oksid, fosfat və ya metal təbəqəsi ilə örtürlər. Korroziyadan müdafiə üsullarından biri də metalların antiko-

rrozion leqirləşdirilməsidir. Metalların korroziyadan qorunması üçün hal - hazırda, onların səthi geniş tətbiq sahəsinə malik olan anod və katod örtükləri ilə də örtülür.

Ən geniş yayılmış kimyəvi korroziya növlərindən biri olan, qaz korroziyasından metalları mühafizə etmək üçün istiyədavamlı leqirləşdirmə üsulundan istifadə olunur. Bu üsulun mahiyyəti ərintilərin tərkibinə onların istiyə davamlılığını artıran komponentlərin əlavə edilməsidir. Leqirləşdirici əlavələrin fəaliyyət mexanizmindən asılı olaraq, istiyədavamlı leqirləşdirmə prosesi üçün üç nəzəriyyə təklif edilir:

- leqirləşdirici komponentin ionları metal oksidinin kristal qəfəsinə daxil olaraq, diffuziyanın sürətini dəyişir. Bu nəzəriyyəyə əsasən leqirləşdirici komponent oksidləşərək, müəyyən oksidləşmə dərəcəli ionlar əmələ gətirir və onlar əsas metalın oksidində həll olaraq, kristal qəfəsinin defektlərini azaldır;
- leqirləşdirici komponent ərintinin səthində özünün mühafizə edici oksid təbəqəsini əmələ gətirərək, əsas metalı oksidləşmədən qoruyur;
- leqirləşdirici komponent əsas metal ilə yüksək mühafizə etmə xassələrinə malik olan, şrinel tipli qarışıq oksid təbəqəsi yaradır.

Sənayedə çox zaman korroziya ilə mübarizə məqsədilə protektor mühafizəsindən istifadə edirlər. Bu mühafizə üsulu metal konstruksiyaların (gəmi, borukəmərləri və s.) elektrolit məhlulunda (dəniz suyu, yeraltı sular) yerləşdiyi zaman tətbiq edilir. Protektor mühafizəsində köhnə dəmir tullantılarından, maqnezium ərintilərindən və s. hazırlanmış xüsusi anod-protektordan istifadə edilir. Üsul potensiallar arasındakı fərqə əsaslanır.

Korroziya ilə mübarizədə inqibitorlardan da geniş istifadə olunur. Bu maddələr az miqdarda korroziya mühitinə daxil edilərək, reaksiyanın sürətini azaldır. İngibitorların böyük bir hissəsi üzvi maddələrin müxtəlif siniflərinə (aldehid, heterosiklik birləşmələr, zülallar və s.) aiddir.

Elementlərin dövri sisteminin I qrpuna, xassələri etibari ilə biri-birindən kəskin fərqlənən elementlər daxil olur. Bunlar bir tərəfdən litium, natrium və fəallığı ilə dövri sistemin bütün metallarından çox fərqlənən qələvi metallar (IA qrupu), digər tərəfdən isə mis və tipik nəcib metallar olan qızıl və gümüşdür (IB qrupu). IA qrupu elementlərinin sırasına Li, Na və K, Rb, Cs, Fr (qələvi metallar) daxildir. Bu elementlərin ümumi elektron quruluşları ns^1 kimidir. Xaricdən ikinci enerji səviyyəsində litiumda 2, qalanlarında isə 8 elektron yerləşir və tamamlanmış (ns^2 np^6) enerji səviyyəsi əmələ gətirilər. Qələvi metalların bəzi xassələri 3 saylı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 3

Litium və qələvi metalların bəzi xassələri

Xassə	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Atomun radiusu, nm	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
İonlaşma enerjesi ($E \rightarrow E^+$), eV	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	-
E^+ ionun radiusu, nm	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	0,178
Sıxlıq, q/sm^3	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	2,1-2,4
$t_{ər}$, °C	180,5	97,9	63,5	39,3	28,5	20
t_{qay}, °C	1340	886	771	690	672	650
Standart atomlaşma entalpiyası 25°C, kC/mol	150,8	91,7	90,3	82,0	78,1	-
$E^+ + e^- = E$ prosesi üçün standart elktrod potensialı, eV	-3,045	-2,714	-2,925	-2,925	-2,923	

Cədvəldən göründüyü kimi elementlərin atom kütləsi artıqca, atom radiusları böyüyür, ionlaşma potensialları isə həmin istiqamətdə kiçilir. Xarici energetik səviyyədə bir elektronun olması və onun nüvədən uzaqda yerləşməsi qələvi metalların ionlaşma potensialının qiymətinin aşağı olmasını təmin edir və nəticədə qələvi metallar asanlıqla elektronlarını itirərək xarakter metallıq xassəsi göstərirlər.

Xarici və xaricdən əvvəlki (litiumdan başqa) enerji səviyyələrinin eyniliyi bu elementlərin xassələrinin oxşarlığına səbəb olur. Bununla yanaşı nüvənin yükünün artması və elektronların ümumi sayının çoxalması yuxarıdan aşağıya doğru elemntlərin xassələrində bəzi dəyişikliklərə səbəb olur. Nəticədə qrup daxilində sıra nömrəsi artdıqca valent elektronlarının verilməsi asanlaşır və metallik xassələr güclənir.

Gərginlik sırasında Li→K→Rb→Cs→Na litiumun öndə olmasının səbəbi onunla izah edilir ki, sulu mühitdə elementin elektrod potensialı üç enerjenin cəmindən ibarətdir:

- Atomlaşma enerjesi (kristal quruluşunun möhkəmliyi ilə əlaqədardır).
- İonlaşma enerjesi (atomun dövri sistemdə yeri) ilə müəyyənləşir.
- Hidratlaşma enerjesi.

Kiçik litium ionunun hidratlaşması zamanı iri kalium ionunun hidratlaşmasından ayrılan enerjiyə nisbətən daha artıq enerji ayrılır.

Beləliklə, bu çevrilmə prosesində atomlaşmaya və ionlaşmaya enerji sərf olunur, hidratlaşma zamanı isə enerji ayrılır. Buna görə də bu üç enerjilərin riyazi cəmi litiumda minium qiyməti aldığından o qələvi metalların hamısını sulu mühitdə sıxışdırıb çıxarır.

Litiumu 1817-ci ildə İ.A.Alfredson (İsveç), natrium və kaliumu 1807-ci ildə ingilis alimi Xemfri Devi, seziumu 1860-ci ildə Bunzen spektral analiz yolu ilə rubidiumu 1861-ci ildə Bunzen, fransiumu isə 1939-cu ildə fransız alimi Perey kəşf etmişdir. Litos - yunanca daş, natron-ərəbcə şora, rubidus - qırmızı, Cs - latınca ceasirus - mavi, göy rəngli deməkdir.

Təbiətdə yayılmaları. Yer qabığının kütlə payı ilə 2,6% natrium, 2,5% kaliumun payına düşür. Qalan qələvi metalların miqdarı çox cüzidir: Li - 3,2 • 10^{-3}%, Rb - 1,5 • 10^{-2}%, Cs - 3,7 • 10^{-4}%. Rubidium və sezium həm də səpələnmiş elementlərdir, onların birləşmələri kalium minerallarının peykidir. Fransium təbiətdə cüzi miqdarda aktiniumun parçalanma məhsulurdur. Təbii litium 2 izotopdan (17,3%), (92,7%) və süni radioaktiv izotoplardan ibarətdir. Natriuum bir təbii və 13 radioaktiv izotopa malikdir. Kaliumun isə 2 stabil və bir radioaktiv təbii izotopları vardır. Onun bu izotopunun yarımparçalanma dövri $T_{1/2}$ = 1,3 milyard ildir. Fransiumun - izotopu təbiətdə cüzi miqdardadadır. Onun yarımparçalanma dövrü $T_{1/2}$ = 22 dəqiqədir. Fransiumun ümumi dünya ehtiyatı 1 kq belə çatmır. Onun 27 süni izotopu məlumdur.

IA qrup elementləri çox aktiv olduqları üçün təbiətdə sərbəst halda tapılmırlar.

Li əsasən alümosilikat və alümofosfatlarda rast gəlinir və bunlardan onun başqa birləşmələri sintez edilir. Onun minerallarından $Li_2O•Al_2O_3•4SiO_2$ - spodumen, $LiAlPO_4F$ (və ya $LiAlPO_4OH$) - ambliqonit, litium slyudası (lnqidolit), Li və K alümosilikatlarını (oraya F^- və OH^- çox vaxt rubidium ionları da daxil olur) göstərmək olar.

Natrium NaCl qalit, xörək duzu, Na_2SO_4 tenardit, $Na_2SO_4 •10H_2O$ qlauber duzu, mirabilit, $Na_2SO_4 •CaSO_4$ qlauberit, $NaNO_3$ – çili şorası, $Na_2CO_3 •10H_2O$ - kristallik soda, $Na_2B_4O_7 •10H_2O$ – boraks, $NaAlF_6$ - kriolit, $Na_3AlF_6•Al_2O_3•6SiO_2$ – albit, NaCl •KCl – silvinit, $NaK_3(SO_4)_2$ – qlazerit, $Na_2SO_4 •MgSO_4 •4H_2O$ – astraxanit mineralları şəklində rast gəlir.

Kalium KCl - silvin, KCl •NaCl – silvinit, KCl •$MgCl_2$ •$6H_2O$ – karnallit, KCl •$MgSO_4$ •$6H_2O$ – kainit, KNO_3 – hindistan şorası, K_2O •Al_2O_3 •$6SiO_2$ – ortoklaz, $4Cs_2O$ •$4Al_2O_3$ •$18SiO_2$ •$2H_2O$ – polusit (daha çox seziuma rast gəlinir) minerallarını əmələ gətirir.

Litium və qələvi metalların alınma üsulları. Litiumu almaq məqsədilə flotasiya üsulu ilə zənginləşdirilmiş filizdən istifadə edirlər. Bunun üçün spodumeni aşağıdakı üsullarla işləyirlər:

- sulfat turşusu ilə işləmə üsulu:

$$Li_2O \cdot Al_2O_3\ 4SiO_2 + H_2SO_4 = Li_2SO_4 + Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$$

karbonat üsulu:

$$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + 4CaCO_3 = Li_2O \cdot Al_2O_3 + 4(CaO \cdot SiO_2) + CO_2$$

$$Li_2O \cdot Al_2O_3 + Ca(OH)_2 = 2LiOH + CaO \cdot Al_2O_3$$

sulfat üsulu:

$$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + K_2SO_4 = Li_2\ SO_4 + K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$$

Sonra alınan məhsulu suda həll edib litiumu karbonat şəklində çökdürürlər:

$$Li_2SO_4 + Na_2CO_3 = Li_2CO_3 + Na_2SO_4$$

$$Li_2CO_3 + 2HCl = 2LiCl + CO_2 + H_2O$$

Alınmış LiCl, KCl və ya $CaCl_2$ ilə evtektik tərkibə uyğun nisbətdə qarışdıraraq, litium almaq məqsədi ilə elektroliz edirlər. Litiumu, 450°C temperaturda LiOH – ərintisini elektroliz etməklə də almaq (anod qrafit, katod-dəmir) olar.

Litium almaq üçün:

$$Li_2O + Si\ (Al) = Li + SiO_2\ (Al_2O_3)$$

reaksiyadan da istifadə edirlər.

Bunun üçün Li_2CO_3 və yaxud litium minerallarından və reduksiyaedici kimi ferrosilisiumdan istifadə edirlər. Xüsusi təmizlikdə litiu-

mu almaq üçün (LiCl • LiBr) sisteminin evtektik qarışığını elektroliz edirlər. Litiumu həm də 50-60°C temperaturda, vakuum altında litium-amidi parçalamaqla alırlar:

$2LiNH_2 = 2Li + N_2 + 2H_2$

Natriumu almaq üçün NaCl ilə KCl (və ya NaF, $CaCl_2$) qarışığı ərintisini elektroliz edirlər. Belə qarışıqların ərimə temperaturu 600°C-dən aşağı olur. Bu zaman anod (qrafit) üzərində xlor, katodda (dəmir) natrium toplanır.

Öz əhəmiyyətinə görə natrium almaq üçün ikinci əlverişli üsül NaOH elektrolizidir. Bu zaman katodda (dəmir) daha təmiz natrium, anod üzərində isə (nikel) oksigen ayrılır:

katod/ $Na^+ + e^- = Na$

anod/ $4HO^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$

Kaliumun daha fəal olması imkan vermir ki, Na almaq üçün istifadə edilən üsullarla onu almaq müskün olsun (kalium, ərintidə həll olmuş oksigenlə reaksiyaya girir). Kalium aşağıdakı üsullarla alınır:

1. KOH və ya KCl ərintisindən kaliumun natriumla sıxışdırılıb çıxarılması. Bu zaman KOH ilə natriumun qarşılıqlı təsir reaksiyası 440°C, KCl ilə isə 800°C temperaturda gedir.

2. KCl+NaCl qarışığı ərintisini elektroliz edib, iki metalın (Na və K) ərintisini alırlar, sonra həmin ərintini distillə etməklə tərkib hissələrinə ayırırlar.

3.Havasız şəraitdə kalium xloridi alüminium və ya silisiumla reduksiya etməklə:

$6KCl + 2Al + 4CaO = 6K + 3CaCl_2 + CaO \cdot Al_2O_3$

$4KCl+Si+4CaO = 4K+2CaCl_2+2CaO \cdot SiO_2$

Li, Na və K sənayedə böyük miqdarda alınır. Hər il dünyada yuz min tonlarla natrium istesal edilir.

Rb və Cs alınmasının ən asan üsulu onların xloridlərinin Ca ilə yüksək temperaturda reduksiyasıdır. Bu zaman asan uçucu Rb və Cs asanlıqla qovulur:

$2MeCl + Ca = 2Me + CaCl_2$ (Me = Rb, Cs)

Onları almaq üçün aşağıdakı reaksiyalardan da istifadə edirlər:

$3Mg + Rb_2CO_3 = 2Rb + 3MgO + C$

$CaC_2 + 2CsCl = 2Cs + CaCl_2 + 2C$

Na, K, Rb və Cs-u vakuumda distillə etməklə təmizləyirlər. Li, Na, K germetik bağlı dəmir qablarda, Rb və Cs isə lehimlənmiş şüşə ampulalarda saxlanılır. Laboratoriyada az miqdarda Li, Na və K ağ neftin içərisində saxlayırlar. Litium çox yünkül olduğundan neftdə üzür, ona görə də onun üstünü parafin ilə örtürlər.

Xassələri: Litium və qələvi metallar Na, K və Rb asan əriyən, gümüşü ağ rəngli, Cs isə sarı-qırmızı rəngli maddələrdir. Neftdə onların üzəri oksid təbəqəsi ilə örtülü olur. Havada asanlıqla oksidləşirlər. Rb və Cs daha yumşaq metallardır. Qələvi metallar asan sıxılan, və yaxşı elektrik və istilik keçirən maddələrdir. Li otaq temperauturunda ən yüngül bərk maddədir. Qələvi metalların xassələri 3 saylı cədvəldə verilmişdir.

Qələvi metalların duzları yüksək temperatura qədər qızdırıldıqda və ya hidrogen və təbii qaz alovuna daxiledildikdə bir sıra proseslər baş verir və litium-qırmızı, qələvi metallardan natrium-sarı, kalium-bənövşəyi alovla yanır. Bu prosesi belə izah etmək olar. Məsələn, natrium xlorid duzu yüksək temperaturlarda buxarlanaraq ionlara dissosiasiya edir:

$$NaCl_{(q)} = Na^{+}_{(q)} + Cl^{-}_{(q)}$$

Alovun tərkibində sərbəst elektronların miqdarı çox olduğundan natrium ionu atom halına keçir:

$$Na^{+}_{(q)} + e^{-}_{(q)} = Na_{(q)}$$

Daha sonra atomun termiki həyəcanlanması və işıq şüası halında enerjinin ayrılması prosesi baş verir:

$$Na(q) \rightarrow Na^{*}(q)\ Na^{*}(q) \rightarrow Na(q) + h\nu$$

$h\nu$ kvantının enerjisi spektrin görünən hissəsinə uyğun olduğundan qələvi metal duzları alovu müxtəlif rənglərə boyayır.

Onlar su və bir sıra başqa maddələrlə şiddətlə reaksiyaya girirlər, onlarla davranış böyük ehtiyat tələb edir. Tədqiqat və laboratoriya işlərindən artıq qalmış qələvi metalı etil spirti ilə zərərsizləşdirirlər:

$$2Na + 2CH_3CH_2OH = 2C_2H_5ONa + H_2$$

Qələvi metalların xarici enerji səviyyəsi ns^1 olduğundan onlar asanlıqla Me^{+} ionuna çevrilələr. Yalnız +I oksidləşmə dərəcəsi göstərirlər. IA qrup metallarının standart elektrod potensiallarını nəzərdən keçirsək görərik ki, onların hamısı su ilə oksidləşə bilir:

$$Me_{(b)} + H_2O_{(m)} = Me^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} + H_{2(q)}$$

Bu reaksiya ekzotermikdir və elə böyük sürətlə gedir ki, natrium və onun daha ağır analoqlarının su ilə qarşılıqlı təsiri zamanı əmələ gələn hidrogen alışıb yanır. Reaksiyanın belə aktiv getməsi metalların ərimə temperaturlarının aşağı olması ilə əlaqədardır. Belə ki, proses zamanı ayrılan istilik metalın səthinin əriməsinə kifayət edərək, onun daha fəal qarşılıqlı təsirdə olmasını labüd edir.

Cədvəl 4

IA qrup elementlərinin standart elektrod potensialları (Eo,V)

Li	3,04	Rb	2,92
Na	2,71	Cs	3,06
K	2.94		

4 saylı cədvəldən göründüyü kimi, qələvi metalların standart elektrod potensialları təxminən bərabər olub, -3 V yaxındır.

Litiüum, öz kimyasına görə qələvi metallardan fərqlənir. Bu, litiumda 2p - kaynosimmetrik orbitalının olması ilə əlaqədardır. IA qrupunun digər nümayəndələrindən fərqli olaraq, litium +1 oksidləşmə dərəcəsində daha yaxşı kompleksəmələgətiricidir. Bəzi xassələrinə görə litium maqneziumla daha oxşardır (dövri sistemdə dioqanal oxşarlıq). Məsələn, LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4 suda həll olmurlar. LiOH, o biri qələvilərə nisbətən suda pis həll olur (20°C temperaturda 100 q suda 12 q LiOH həll olur). Digər qələvi metallardan fərqli olaraq Li_2C_2 asetilenid, silisid Li_4Si əmələ gətirir. Oksigenlə qarşılıqlı təsir zamanı qələvi metallardan fərqli olaraq, peroksid yox, oksid əmələ gətirir. Havada oksidləşdikdə adi oksidlərlə yanaşı, formal valentlik qaydalarına uyğun gələn litium nitrid Li_3N əmələ gətirir. Litiumun, maqneziumla analoji olaraq, böyük miqdarda litium üzvi birləşmələri məlumdur. Litiumun metallokimyası da qələvi metallardan fərqlənir.

Litium oksidi, litiumun oksigenli birləşmələrinin (LiOH, $LiNO_3$, Li_2CO_3) termiki parçalanmasından alınır:

$$LiNO_3 = 2Li_2O + 4NO_2 + O_2$$

Li^+ ionunun kiçikliyi onun ətrafında liqandların koordinasiyasına səbəb olur ki, bu da onun çoxlu miqdarda ikiqat duzlar, solvatlar, əmələ gətirməsini, birləşmələrinin üzvi həlledicilərdə yüksək həll olma qabiliyyətini təmin edir.

Qələvi metalların elektron quruluşunu nəzərdən keçirdikdə aydın olur ki, metalın kristal qəfəsində yeganə valent elektronu hesabına

yaranmış əlaqələr o qədər zəifdir ki, nəinki kimyəvi, hətta molekullar arası qarşılıqlı təsir qüvvələri də onların qırılmasını təmin edə bilir.

Qeyd edək ki, bütün qələvi metalar maye ammoniyakda yaxşı həll olur. Bu zaman mavi və göy rəngli məhlullar əmələ gəlir və ammoniyak buxarlandırıldıqdan sonra metallar dəyişməz halda əldə edilir. Qələvi metallar eyni zamanda nisbətən daha az miqdarda başqa üzvi həlledicilərdə, məsələn aminlərdə, efirlərdə də həll olur. Bu məhlulların elektrik keçiriciliyinə malik olması, həll olan hissəciklərin ion təbiətli olmalarına dəlalət edir. Müxtəlif üsullarla belə məhlullarda aşağıda göstərilən tarazlığın mövcudluğu təyin edilmişdir:

$$Me_{(kr)} \leftrightarrow Me_{(məh)} \leftrightarrow Me^{+}_{(məh)} + e^{-}_{(məh)}$$

Burada həm metal ionu və həm də elektron həlledici molekulları ilə solvatlaşır. Belə ki, ammoniyak məhlulunda $Na(NH_3)_4^{+}$ ionları əmələ gəlir və bu isə həllolma prosesində ümumi enerji uduşuna səbəb olur. Solvatlaşmış elektronlar proton saxlayan məhlullarda mövcud ola bilmir, çünki bu zaman aşağıdakı reaksiya gedir:

$$H^{+}_{(məh)} + e^{-}_{(məh)} = 1/2H_2$$

Bu reaksiyanıkimi ifadə etmək olar.

$$Me_{(kr)} + H^{+}_{(məh)} = Me^{+}_{(məh)} + 1/2H_2$$

Birləşmələri. Qələvi metallar quru hidrogenlə MeH tipli birləşmələr -hidridlər əmələ gətirirlər.

$$2Me + H_2 = 2MeH$$

MeH ion qəfəsli bərk kristallik maddələrdir. LiH→CsH istiqamətində termiki davamlılıq azalır, reaksiyaya girmə qabiliyyəti artır. Hidridlər sudan hidrogeni sıxışdırıb çıxarırlar:

$E^+H^- + H^+ + OH^- = EOH + H_2$

Litium və qələvi metallar havnın oksigeni ilə şiddətlə reaksiyaya girir və Me_2O tipli oksid əmələ gətirirlər. Me_2O bərk maddələrdir; Li_2O, Na_2O rəngsiz, K_2O, Rb_2O ağ, Cs_2O, Fr_2O narıncı rənglidir. Suda yaxşı həll olaraq ağ rəngli hidroksidlər verirlər.

$$Me_2O + H_2O = 2MeOH$$

Oksigenin artıqlığında Li (Li_2O) az miqdarda Li_2O_2, Na (Na_2O_2 piroksid), K, Rb, Cs, MeO_2(subperoksidlər) əmələ gətirirlər. Li_2O_2, Na_2O_2 ağ, KO_2 açıq sarı, RbO_2 , FrO_2 sarı rəngli maddələrdir.

NaO_2 əmələ gəlməsi üçün isə 500°C və 30 MPa təzyiq tələb olunr. Peroksidlərdə - diamaqnit, subperoksidlərdə isə paramaqnit ionları mövcüd olur. Peroksid və subperoksidlər qüvvətli oksidləşdiricidirlər. Yanıcı maddələrdir, Al tozu, ağac kəpəyi və s. onlarda alışaraq yanır. Bu zaman az miqdarda su və ya H_2SO_4 iştirakı reaksiyanın dərhal başlamasına səbəb olur.

Peroksidlərə hidrogen peroksidin H_2O_2 duzu kimi baxmaq olar. Peroksidlər tam hidrolizə uğrayırlar:

$Na_2O_2 + HOH = NaOH + H_2O_2$

Bu zaman qələvi mühitdə əmələ gələn H_2O_2 tezliklə parçalanır:

$$H_2O_2 = H_2O + O_2$$

Subperoksidlər suda həll olduqda oksigen və H_2O_2 alınır:

$$KO_2 + H_2O = H_2O_2 + KOH + O_2$$

Qələvi metalların oksidləri və ya özləri suda həll olaraq, hidroksidlər əmələ gətirirlər:

$$E_2O + HOH = 2EOH$$

IA qrup elementlərində Li→Cs istiqamətində suyun parçalanması şiddətlənir. Sezium su ilə reaksiyaya partlayışla girir.

Litium və qələvi metalların hidroksidləri asan əriyən ($t_{ər(LiOH)}$ = 473°C, $t_{ər(CsOH)}$ = 346°C) kristallik maddələrdir. LiOH başqa qalanları suda yaxşı həll olurlar. Qələvilər havada nəmi və CO_2 udaraq, Na_2CO_3 və K_2CO_3 əmələ gətirirlər. Əgər onlar mühafizə edilməzlərsə, tərkiblərində həmişə kristallohidratlar NaOH •H_2O və karbonatlar mövcud olur. Qələviləri sudan təmizləmək üçün, onları CO_2 olmayan havada qurutmaq, karbonatdan azad etmək üçün isə etil spirtindən yenidən kristallaşdırmaq lazımdır.

Qələvilər əridildikdə şüşə və forforu, oksigenin iştirakı ilə isə platini həll edirlər:

$$2NaOH_{(k)} + SiO_{2(k)} = Na_2SiO_3 + H_2O \qquad H^0_{298} = 100 \text{ kC}.$$

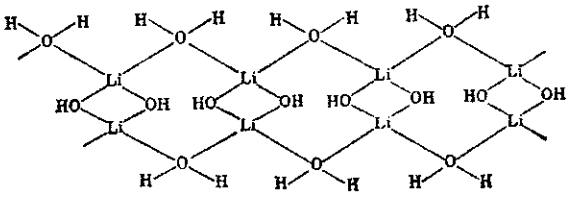
Onları gümüş, nikel və ya dəmir qablarda əridirlər.

Bərk və qatı məhlul şəklində qələvilər canlı toxumaları dağıtdığı üçün onlarla işlədikdə rezin əlcəklərdən, qoruyucu eynəklərdən istifadə edilməlidir. Gözə düşdükdə kör edə bilərlər.

Qələvi metalların hidroksidlərinin ərintiləri davamlıdırlar. LiOH isə közərdildikdə parçalanır.

$$LiOH = Li_2O + H_2O$$

LiOH kristalşidratlar əmələ gətirir. Aşağıda LiOH•H_2O kristalhidratının quruluşu verilmişdir:



Bu quruluşda hər Li^+ ionu dörd oksigen atomu ilə əhatə olunub. Bunlardan ikisi OH^- qruplarının, ikisi isə H_2O molekullarının oksigenləridir.

Ən böyük praktiki əhəmiyyətə malik olan NaOH qələvisidir. NaOH ildə milyon tonlarla istehsal olunur. Onu NaCl məhlulların elektrolizi ilə alırlar (katod-dəmir, anod-süni qrafit). Anod kimi qrafit əvəzinə rutenium və titan oksidlərinin nazik örtüyü ilə örtülmüş titandan da istifadə edilir. Belə anodların işləmə müddəti artıqdır. Elektroliz məhsullarının qarışmaması üçün azbest diafraqma ilə anod və katod sahəsini biri-birindən ayırırlar. Proses zamanı belə reaksiyalar gedir:

Katodda: $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$

Anodda: $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$

Təmiz NaOH almaq məqsədilə katodu civədən hazırlayırlar. Bu zaman katodda hidrogen alınmır. Natrium katodun materialı ilə amalqama əmələ gətirir. Amalqamanı nasoslarla su ilə doldurulmuş "partlayıcıya" vururlar. Burada tədricən natrium su ilə reaksiyaya girərək NaOH əmələ gətirir və yenidən prosesə qaytarılır. Bu üsulla yüksək təmizlikli NaOH alırlar. Müəyyən miqdarda NaOH, hələ əlkimyaçılara məlum olan soda üsulu ilə də alırlar:

$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = NaOH + CaCO_3$

Qələvi metalların hamısı turşularla şiddətlə reaksiyaya girərək hidrogen çıxarırlar:

$2Me + 2H_3O^+ = 2Me^+ + H_2 + 2H_2O$

Qələvi metallar halogenlərlə ekzotermik reaksiya üzrə birləşirlər:

$2Me + Hal_2 = 2MeHal$

Kükürdlə qızdırdıqda sulfid Me_2S və polisulfidlər əmələ gətirirlər MeS_n; Li üçün maksimal olaraq n=2, Na üçün n=5, K, Rb, Cs üçün n=6. Sulfidləri, qələviləri H_2S-lə neytrallaşdırmaqla da alırlar:

$$2MeOH + H_2S = Me_2S + 2H_2O$$

H_2S artıqlaması ilə götürüldükdə turş duzlar MeHS əmələ gəlir.

Litium azotla otaq temperaturunda birləşir və Li_3N əmələ gətirir ki, o da asanlıqla hidroliz olunur.

$$Li_3N + 3H_2O = 3LiOH + NH_3 \text{ (otaq temperaturunda).}$$

Na, K, Rb, Cs isə azotla birbaşa çətin birləşirlər, onların buxarlarının azotla qarışığında elektrik boşalması yaratdıqda nitridlər alınır. Qələvi metal nitridləri davamsız birləşmələrdir.

Çox əsaslı turşularla normal (Me_2CO_3, Me_2SO_3, Me_2SO_4, Me_3PO_4) və turş duzlar ($MeHCO_3$, $MeHSO_4$, MeH_2PO_4, MeHS, $MeHSO_3$ və s.) əmələ gətirilər. Turş duzlar əmələ gətirmək qələvi metalların xarakterik xüsusiyyətləridir. Li və Na→Cs istiqamətində turş duz əmələ gətirmə qabiliyyəti və onların davamlılığı artır. Turş duzlarda $(HSO_4)^-$, və s. anionların olması aşkar edilmişdir ki, buna səbəb sadə anionların hidrogen əlaqəsi vasitəsilə mürəkkəb qruplar əmələ gətirməsidir. Qələvi metalların duzları suda yaxşı həll olurlar. Az miqdarda həll olmayan duzları məlumdur ki, bunlardan analitik kimyada onların təyinində istifadə edirlər. Məsələn, rəngsizləri: kalium-hidrotartrat $KHC_4H_4O_6$, kalium perxlorat $KClO_4$ və natrium heksahidroksostibat (V), sarı rəngliləri: kalium natrium heksanitro kobaltat (III) $K_2Na[Co(NO_3)_6]\cdot H_2O$, kalium heksaxloroplatinat $K_2(PtCl_6)$ natrium, sink və uranil asetat duzu $NaZn(OH_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$.

Qələvi metalların duzlarının həll olması temperatur artıqca artır. IA qrup elementləri üçün Li→Cs istiqamətində kristalhidrat əmələ gətirmək qabiliyyəti azalır. Kristallhidratlarda koordinasiya ədədi (k. ə.): Li^+ üçün 4 və 6, Na üçün 6, K üçün 6, Rb və Cs üçün isə 8 bərabərdir. Zəif sulu məhlullarda isə k. ə. Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ uyğun olaraq. 5,

6, 7, 8-dir. Qələvi metalların duzlarından ən çox praktiki əhəmiyyətlisi sodadır - Na_2CO_3.

IA qrup elementlərinin kompleks birləşmələri. 1950-ci illərə qədər qələvi metalların azsaylı sadə kompleks birləşmələri məlum idi. Tərkibində sərt donor xassəli atomlar (oksigen, azot) saxlayan polidentat liqandların sintezi IA qrup elementlərinin bir sıra kompleks birləşmələrinin kəşfinə səbəb oldu. Müəyyən edildi ki, susuz və havasız şəraitdə bu elementlərin mənfi oksidləşmə dərəcəli birləşmələrinini də almaq (məsələn, Na^- natrid ionlu birləşmələr) mümkündür.

Dövri sistemin s-elementlərinin qrupun nömrəsinə uyğun gələn oksidləşmə dərəcəli ionları kimyəvi cəhətdən sərtdirlər. Ona görə də onlar kiçik ölçülü, tərkibində donor xassəli sərt oksigen və azot atomu saxlayan liqandlarla kompleks birləşmələr (elektrostatik qarşılıqlı təsir hesabına) əmələ gətirirlər. Elementin əmələ gətirdiyi ionun ölçülərinin kiçikliyi və yükünün böyüklüyü komplekslərin davamlılığını yüksəldir. Bu baxımdan IA qrupunun ağır element kationlarının polidentat liqandlar ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələr xüsusi əhəmiyyətə malikdirlər. Monodentat liqandlar ilə bu ionlar nisbətən zəif əlaqələr ilə bağlanır. Bu isə zəif elektrostatik təsir və kovalent əlaqə yaratmağa meyilliliyin aşağı səviyyədə olması ilə əlaqədardır.

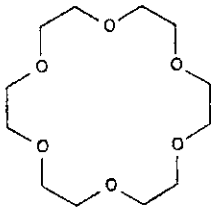
Son illər ərzində bir sıra makrotsiklik liqandlar böyük maraq doğurmuşdur. Bu liqandların kationları seçici olaraq, bağlamaq qabiliyyəti çox yüksəkdir. Belə liqandlara aid olan tsiklik efirlər, kriptandlar və bir sıra təbii ionoforlar (bu birləşmələr ionları seçici olaraq bağlayır və onların membranlardan ötürülməsini təmin edir), əksər hallarda bir neçə quruluş növlü antibiotiklər və onların analoqlarıdır.

Tsiklik efirlər və ya kraun efirlər (crown - ingilis dilində tac) tərkiblərində 3 - 12 oksigen atomu daxil edir və bəzi kationlarla adətən 1:1 nisbətində davamlı komplekslər əmələ gətirir. Bu tsiklik efir komplekslərı ikitərəflidir - hidrofil daxili və hidrofob xarici, elə buna görə də onlar üzvi həlledicilərdə həll olurlar.

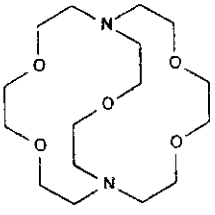
Kraun efirlərinin əmələ gətirdiyi komplekslərin davamsızlıq sabiti kationdan kationa getdikcə əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Bu isə katio-

nun və kraun-efir boşluğunun nisbi ölçülərindən asılı olur. Qələvi metal kationları üçün ion radiusu ilə kraun-efirindəki oksigen atomlarının sayı arasındakı asılılıq sadədir (Li+(4), Na+(5), K+(6), Cs+(8)). Aşağıdakı şəkildə kaliumun kraunefiri 18-kraun-6-nın kompleksinin və kriptanlların fəza quruluşu verilmişdir.

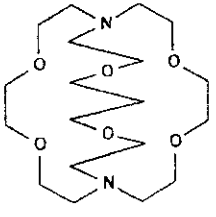
Kompleksəmələgətirmə zamanı kationun hidrat əhatəsinin kraun-efirin oksigen atomları ilə əvəzedilməsi (öncədən liqandda konformasion dəyişiklər yaranır) baş verir. Xelat effekti davamlı kompleksin əmələ gəlməsi üçün şərait yaradır.



18-kraun-6



2,2,1- kriptand



2,2,2- kriptand

Aydındır ki, metal liqand qarşılıqlı təsiri həlledicinin təbiətinə qarşı həssas olacaqdır. Kraun-efirin xarici tərəfinin hidrofobluğu onun komplekslərinin hidrofob həlledicilərdə həll olma qabiliyyətini təmin edir. Belə ki, uyğun kraun-efirin tətbiq edilməsi $KMnO_4$-ün benzolda həll olmasını mümkün edir, bu isə bir sıra üzvi maddələrin miqdari oksidləşməsi üçün tətbiq edilir. Bəzi böyük kraun-efirlər eyni zamanda iki kationu bağlaya bilir. Kraun efirləri susuz məhlullarda istənilən müddət ərzində mövcud olur.

Kationları bağlayan kriptandlar - makrobitsiklik liqandlar olub, kraun-efirlərə nisbətən daha yüksək seçicilik göstərirlər. Bitsiklik kriptand liqandları, hətta sulu mühitdə belə mövcud olan, daha davamlı komplekslər əmələ gətirir. Bu liqandlar metal ionlarına qarşı sterik seçiciliyə malikdirlər. Qeyd edilən seçiciliyi təmin edən faktorlar, kationların və onuların yerləşdiyi boşluğun ölçüləridir. Kriptandın adına hər üç zəncirin tərkibindəki oksigen atomlarının sayı daxil (2,2,3-kriptand) olur.

Sodanın alınma üsulları:

Ammoniyak üsulu. Belçikada 1863-cü ildə Solve təklif etmiş və ona Solve üsulu da deyilir.

NaCl və NH_3 sulu məhlulundan CO_2 buraxdıqda:

1. $NH_3 + H_2O + CO_2 = NH_4HCO_3$

2. $NH_4HCO_3 + NaCl - NaHCO_3 + NH_4Cl$

$NaHCO_3$ suda çətin həll olan maddə olduğundan (20^0C-də 100q suda cəmi 9 q $NaHCO_3$ həll olur) çökür. Buna görə də $NaHCO_3$ məhluldan asanlıqla ayırır və qızdırmaqla parçalayırlar:

3. $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$

Ayrılan CO_2 prosesə qaytarılır. Başlanğıc CO_2-ni əhəng daşından alırlar:

4. $CaCO_3 = CaO + CO_2$

Alınmış CaO (əhəngi) söndürərək $Ca(OH)_2$ alırlar ki, onunla ikinci reaksiyada alınan NH_4Cl yenidən prosesə qaytarılır.

$NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + NH_3 + H_2O$

Solve üsulunda gedən kimyəvi reaksiyaları cəmləşdirsək, belə yekun tənliyi alarıq

$NaCl + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaCl_2$

Lakin, sulu məhluluda bu reaksiya sol tərəfə gedir. Ancaq 3-cü və 4-cü reaksiyaların getməsi üçün istilik verildiyindən Solve üsulu bu reaksiyanın sağa getməsini təmin edir. İstehsalın yeganə tullantısı

$CaCl_2$-dir. Hələlik onun zərərsizləşdirilib. istifadə edilməsi həll edilməmişdir.

Sodanın sənaye alınma üsulundan biri də Leblan üsuludur. Bunun üçün əhəng daşı və natrium sulfatı kömürlə közərdirlər:

$$CaCO_3 + Na_2SO_4 + C = Na_2CO_3 + CaS + CO$$

K_2CO_3 - potaş, təbii KCl işlənməsi və ağac və günəbaxan külünün qələvilərlə yuyulması proseslərindən alınır.

IA qrup elementlərinin metallokimyası. Kalium yarımqrupu elementləri öz aralarında qeyri-məhdud bərk məhlullar əmələ gətirirlər. Bu baxımdan natrium litiuma daha yaxın olaraq, qələvi metallar ilə qeyri-məhdud bərk məhlullar əmələ gətirmir. Qələvi metallar üçün s-, sp- və eləcə də tamamilə dolmuş (n-1)d səviyyəsinə malik olan metallarla (mis və sink yarımqrupu elementləri) metallidlər əmələ gətirmək çox xarakterdir. IIIA qrup elementlərindən alüminiumla qələvi metallar maye halda qarışmadığından, onlar nə bərk məhlullar və nə də metallidlər əmələ gətirmirlər. Natrium və litium həmin qrupun digər nümayəndələri olan qallium və indiumla metallidlər verirlər. Tamamlanmamış (n-1)d - səviyyəsinə malik olan keçid elementləri ilə qələvi metallar qarşılıqlı təsirdə olmurlar. Ti, V, Cr, Fe, Nb, Ta, Zr qələvi metal ərintilərinin təsirinə qarşı davamlı olduqlarından, onların aviasiya mühərriklərində istilik daşıyıcısı kimi istifadə olunmasına imkan yaranır.

Tətbiqi: Qələvi metallardan natrium ən çox tətbiq olunanıdır. Na və K üzvi sintezdə, Ti, Zn, Ta və Nb almaqda istifadə edilir. Na_2O_2 (pnevmatoqen) və KO_2 sualtıqayıq və kosmik gəmilərdə CO_2-nın uducusu və oksigenin regenerasiyaedicisi kimi istifadə edilir.

$$4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + O_2$$

Na_2O_2 istifadə edildikdə hər çəki vahidinə düşən ayrılmış oksigenin miqdarı az olmasına baxmayaraq o, KO_2-dan ucuzdur.

Sərbəst Li ərintilərdə, kimyəvi cərəyan mənbəyi kimi, istilik daşıyıcısı kimi atom reaktorlarında, $LiAlH_4$ (üzvi sintezdə reduksiyaedici) alınmasında istifadə edilir. Li^6 izotopu tritium alınmasında tətbiq edilir:

$$^6_3Li + ^1_0n = ^4_2He = ^3_1H$$

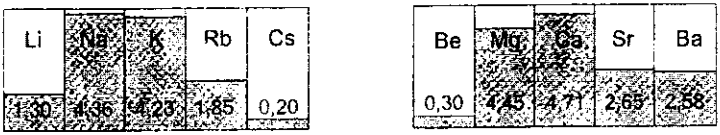
Na-22,8%, K-77,2% (kütlə) ərintisi-12,8°C-də donur, yüksək istilik vermə əmsalına malikdir və konstruksiya materialları ilə reaksiyaya girmədiyi üçün geniş istifadə edilir. Qələvi metalların ən geniş istifadə edilən birləşməsi NaCl-dir. Ondan $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaOH, Cl_2 və s. almaqla istifadə edilir. NaCl yeyinti sənayesində, bir sıra istehsal proseslərində, yolların buzlaşmasının qarşısını almaqda geniş istifadə edilir. Təbii KCl gübrə kimi tətbiq edilir. Kalium ionları xərçəng xəstəliklərinə qarşı mübarizədə işlədilir, yodla birləşmələri isə yod azlığı olan adamlara verilir.

Na_2CO_3 - alüminium istehsalında, şüşə sənayesində, sabun bişirməkdə və s., NaOH - süni lif, boya sənayesində və neft məhsullarının təmizlənməsində tətbiq edilir.

Hələ eramızdan əvvəl məlum idi ki, əhəng daşının yandırılması zamanı bərk çətin əriyən qalıq yaranır. Əl-kimyaçılar bu qalığı "torpaq" " adlandırmışlar. "Torpağ" "ın suda həll edilməsi nəticəsində qələvi məhlulu alınırdı. Elə buna görə də qələvi - torpaq termini meydana gəlmişdir. XVIII əsrdə artıq bir neçə cür qələvi-torpaqlar məlum idi. 1808-ci ildə Devi onlardan metalları ayırmış və onları qələvi-torpaq metalları kimi qruplaşdırmışdır. Hal-hazırda bu elementlər Dövri sistemin IIA qrupunu təşkil edərək, tərkibinə Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra daxil edirlər. Bu elementlərin elektron quruluşu $...ns^2np^0$ kimidir:

Be- $[He]2s^2$ Mg - $[Ne]3s^2$ Ca - $[Ar]4s^2$ Sr - $[Kr]5s^2$ Ba - $[Xe]6s^2$

Ra radioaktiv elementdir. Ümumiyyətlə bu metallara Be, Mg istisna olmaqla qələvi torpaq metalları deyirlər. Qələvi metallara nisbətən



Şək. 18. s-Metallarının təbiətdə yayılması

az aktivdirlər, yəni reaksiyaya girmə qabiliyyətləri zəifdir. Qrup üzrə yuxarıdan aşağı getdikcə onların aktivliyi artır. Be əsasən kovalent əlaqəli birləşmələr, Mg kovalent-ion tipli, digərləri isə ion tipli birləşmələr əmələ gətirir. İon radiusu nə qədər kiçik olarsa əlaqənin kovalentliyi bir o qədər artır. $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ suda pis həll olur, bu da onlarda əlaqənin kovalentliyinə dəlalət edir. Belə ki, Be, Mg su ilə reaksiyaya girmədiyi halda, digər elementlər su ilə reaksiyaya girir:

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

Cədvəl 5

s-Elementlərinin standart elektrod potensialları E^0 (V)

1-ci qrup		2-ci qrup	
Li	-3,04	Be	-1,97
Na	-2,71	Mg	-2,36
K	-2,94	Ca	-2,87
Rb	-2,92	Sr	-2,90
Cs	-3,06	Ba	-2,92

Bütün qrup metalları oksigenlə intensiv reaksiyaya girərək, MeO tipli oksid əmələ gətirirlər. Be hidrosidlərindən başqa digərləri əsasi xassə daşıyırlar. $Be(OH)_2$ amfoter xassəli olmasına baxmayaraq suda yaxşı həll olur və buna görə də ona hətta qələvi də deyirlər. Yaxşı həll olan duzları halogenidlər, nitratlar, sianidlər, nitritlər və asetatlardır. Pis həll olan flüoridlər (BeF_2-dən başqa), sulfatlar (Be, Mg başqa), ortofosfatlar, karbonatlar və boratlardır.

Təbiətdə IIA/2 qrup elementləri həm həll olmayan duzlar və həm də ionlar şəklində okean, dəniz, şor göl və mineral su mənbələrinin tərkib hissəsi kimi rast gəlinir.

Normal halda berilliumun hər iki valent elektronu $2s^2$ vəziyyətindədir. Həyacanlanmış halda 2s səviyyəsində olan elektronun biri 2p orbitalına keçir və bununla da berilliumun spesifik xüsusiyyətləri meydana gəlir. Be maksimal olaraq 4 kovalent əlaqə əmələ gətirir. Bunlardan ikisi mübadilə, digər ikisi isə donor-akseptor mexanizmi üzrə əmələ gəlir. Berilliumun, alüminiumla dioqanal oxşarlığı vardır, bu dioqanal oxşarlıq litiumla maqnezium oxşarlığından güclüdür.

Be 1798-ci ildə fransız alimi Voklen tərəfindən kəşf edilmişdir. Metal şəklində 1828-ci ildə Veler tərfindən alınmışdır.

Berilliumun aşağıdakı mineralları vardır: Berill $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$, fenakit Be_2SiO_4, xrizoberill $BeAl_2O_4$. Müəyyən qədər müxtəlif metal oksidlərinin bu mineralların tərkibinə daxil olması onlara xüsusi rəng və parlaqlıq verir və onlar qiymətli və yarımqiymətli daşlar kimi zərgərlik işlərində geniş tətbiq edilir. Məsələn, tərkibində Cr(III) olan xrizoberil - aleksandrit, tərkibində 0,34% Cr_2O_3 olan berill - yaşıl rəngli zümrüd, tərkibində Fe qarışığı olan mavi-yaşıl rəngli berill isə akvamarin adlanır.

Alınması. Berilliumu almaq üçün, onun minerallarını bir sıra kimyəvi əməliyyatlardan sonra halogenidlərə (BeF_2 və $BeCl_2$) çevirirlər. Sonradan maqnezium və yaxud da kalsiumtermik üsul ilə 1000-1200°C temperaturda, havasız şəraitdə reduksiya edirlər:

$$Mg + BeF_2 = MgF_2 + Be$$

$$Na_2[BF_4] + Mg = Be + Na + MgF_2$$

$$BeF_2 + Ca = Be + CaF_2$$

Təmiz berilliumu zonalı əridilmə üsulu ilə alırlar.

Təbii xammalın kimyəvi üsullarla işlənməsi nəticəsində əldə edilən berillium xlorid $BeCl_2$ elektroliz edilir. Prosesin iqtisadi baxımdan əlverişli olması üçün, yəni ərimə temperaturunu aşağı endirmək və elektrik keçiriciliyini artırmaq məqsədi ilə berillium xlorid ilə natrium xlorid qarışığından istifadə edirlər. Alınmış qarışığın ərimə temperaturu 350°C olur.

Xassələri Be gümüşü-ağ metaldır. Bərk və kövrəkdir. 1287°C temperaturda əriyir, 2507°C temperaturda isə qaynayır, sıxlığı 1,846 q/sm^3 elektrod potensialı - 1,847 bərabərdir.

Be birləşmələrində +2 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Birinci ionlaşma potensialının böyük qiymətinə malik olması ilə I_1= 9,32; I_2= 18,21 eV, öz oxşarları olan IIA(2) qrupunun s - elementlərindən fərqlənir. Be (II) üçün sp^3 hibridləşmə xarakterikdir (k.ə.4). Havada alüminium kimi oksid təbəqəsi ilə örtülür ki, bu da onun rəngini tündləşdirir və kimyəvi fəallığını azaldır. Be qələvilərdə həll olur, qatı H_2SO_4 və HNO_3 ilə passivləşir.

Birbaşa hidrogenlə birləşmir. Efir məhlulunda aşağıdakı reaksiya üzrə BeH_2 alınır:

$$2LiH + BeCl_2 = BeH_2 + 2LiCl$$

BeH_2 bərk polimer maddədir $(BeH_2)_n$, zəif qızdırdıqda metala və hidrogenə parçalanır.

BeO bərk çətin əriyən maddədir. BeO→ BaO doğru kimyəvi fəallıq artır. Otaq temperaturunda kompakt şəkildə ona su, turşu, qələvilər təsir etmir. Qızdırdıqda berillium kükürd və azotla BeS, Be_3N_2 kimi birləşmələr əmələ gətirir.

Be alüminium kimi turşu və qələvilərlə reaksiyaya girərək hidrogeni çıxarır.

$$Be + 2HCl + 4H_2O = [Be(OH_2)_4]Cl_2 + H_2$$

Tetra akva berillium (II) xlorid

$$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2$$

Tetra hidroksonatrium berillat (II)

Be metallarla intermetallik birləşmələr əmələ gətirir. Berillidlər adlanan $MeBe_{12}$ (Me = Ti və Na, Ta, Be, Nb, Ta) tipli birləşmələr çətin əriyən maddələr olmaqla, 1200-1600°C temperatura qədər qızdırıldıqda belə oksidləşmirlər. Korroziyaya davamlı, berillium bürüncü kimi məlum olan Cu-Be ərintisinin tərkibində 2,5% Be olur. Berillium xəlitələri təyyarə qayırma sənayesində və elektrotexnikada geniş istifadə edilir.

Birləşmələri. Berilliumun birləşmələrinin əksəriyəti qeyri-üzvi polimerlər sırasına daxil olan, ağ kristallik maddələrdir. Kristal qəfəsinin növündən asılı olmayaraq, bu birləşmələrin hamısında onun koordinasiya ədədi 4-ə bərabərdir. Berillium amfoter xassəli element olduğundan, Be^{2+} ionları turş məhlullarda davamlı akvakompleks $[Be(OH_2)_4]^{2+}$, qələvi mühitdə isə hidroksokompleks $[Be(OH)_4]^{2-}$ şəklində mövcud olur.

Berillium oksidi - BeO, ağ rəngli, çətin əriyən, amfoter xassəli maddədir. Buna görə də onu əsasi və turşu oksidləri ilə əritdikdə reaksiyaya daxil olaraq, duz əmələ gətirir:

$$BeO + SiO_2 = BeSiO_3$$

$$BeO + Na_2O = Na_2BeO_2$$

Qızdıqda BeO turşu və qələvilərlə reaksiyaya girir:

$$BeO + H_3O^+ = [Be(OH_2)_4]^{2+}$$

$$BeO + OH^- = [Be(OH)_4]^{2-}$$

Berillium hidroksidi - $Be(OH)_2$, – suda həll olmayan, polimer birləşmədir. Onun alınmasını, turşu və qələvilərə olan münasibətini aşağıdakı tarazlıq tənliyi ilə ifadə etmək olar:

$$[Be(OH_2)_4]^{2+} \underset{OH_3^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} Be(OH)_2 \underset{OH_3^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} [Be(OH)_4]^{2-}$$

Turş mühitdə akvakomplekslərdən kristallaşma nəticəsində $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $BeCl_2 \cdot 4H_2O$, $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ və s. kristalhidratlar alınır.

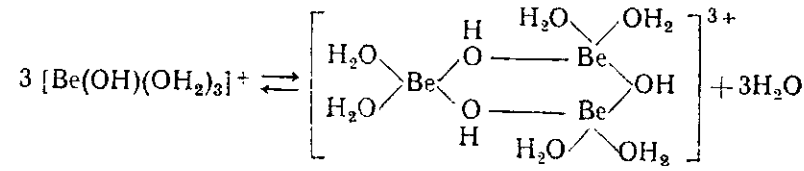
Be^{2+} ionunun yüksək polyarlaşdırıcılığı nəticəsində onun duzları asanlıqla hidroliz edirlər. Hidrolizin müxtəlif yolla gedişinə səbəb məhlulun qatılığı və anionun xarakteridir. İlk növbədə akvakomplekslər hidroksokomplekslərə çevrilirlər:

$$[Be(OH_2)_4]^{2+} + H_2O = [Be(OH)(OH_2)_3]^+ + OH_3^+$$

Alınmış birləşmə sonra polimerləşərək çox nüvəli kompleks əmələ gətirir:

$$3[Be(OH)(OH_2)_3]^+ \rightarrow [Be_3(OH)_3(OH_2)_6]^{3+}$$

Belə fərz edilir ki, alınmış kompleks trimer aşağıdakı quruluşa malikdir:



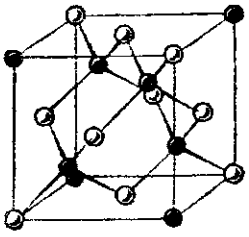
Berilliumun zəif turşularla əmələ gətirdiyi duzların hidrolizi polimer berillium hidroksidinin $Be(OH)_2$ əmələ gəlməsi ilə nəticələnir:

$$BeS + 2H_2O = Be(OH)_2 + H_2S$$

Hidroksoberillat kompleksləri, qələvinin artıqlığı olan mühitdə yaşayırlar. I qrupun s-elementlərinin berillatları ancaq suda həll olurlar.

Berilliumun kation kompleksləri həm də üzvi liqandlarla məlumdur. Onun ammiakatlarının $[Be(NH_3)_4]^{2+}$ termiki davamlı olmasına baxmayaraq, çox tez hidrolizə uğrayırlar.

Berillium sulfid sfalerit tipli quruluşa malik olan kristal maddədir:



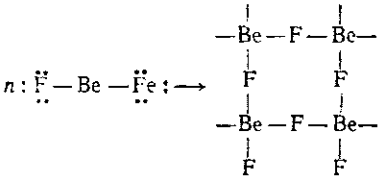
Şək. 19. Berillium sulfidin sfalerit tipli quruluşu

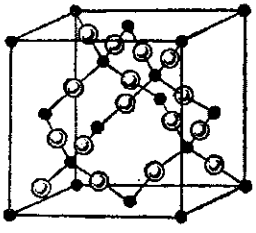
Bəsit maddələrin birbaşa qarşılıqlı təsirindən (1350°C) və ya metal ilə H_2S -in reaksiyasından alınan, amfoter xassəli BeS isti suda tam hidrolizə uğrayır. Onun amfoter xassələri əsasi və turşu sulfidləri ilə əridildikdə özünü aydın göstərir:

$$Na_2S + BeS = Na_2BeS_2 \quad BeS + SiS_2 = BeSiS_3$$

Sulfidoberillatlar su ilə parçalanırlar.

Be halogenlərlə $BeHal_2$ tipli birləşmələr əmələ gətirir. Berillium flüoridin (BeF_2) silisium dioksidə SiO_2 oxşar bir neçə modifikasiyası məlumdur. Kristobalitə bənzər BeF_2 quruluşu şəkildə verilmişdir:



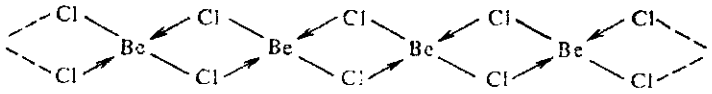


BeF_2 asanlıqla şüşəvari hala keçir. Adətən o, $(NH_4)_2BeF_4$ termiki parçalanmasından alınır.

$BeCl_2$ - berillium oksidinə kömürün iştirakı ilə 800°C temperaturda xlorla təsir etməklə alırlar:

$$BeO + Cl_2 + C = BeCl_2 + CO$$

Bu birləşmə tipik qeyri-üzvi polimerdir:



Burada berillium atomu sp^3 hibrid vəziyyətində olduğundan, polimerin quruluş fraqmentləri müxtəlif müstəvilərdə yerləşirlər. Polimerdə beriliumun kovalentliyi 4-ə bərabərdir. Rabitələrdən ikisi berilliumun iki qoşalaşmamış elektronu ilə iki xlor atomunun iki tək elektronu hesabına mübadilə mexanizmi üzrə, digər ikisi isə donor-akseptor mexanizmi üzrə berilliumun iki vakant p-orbitalı və iki xlor atomunun iki bölünməmiş elektron cütü hesabına yaranır. Bu quruluşda xlor atomları körpücük kimi fəaliyyət göstərir.

Be(II) birləşmələrinin amfoter xassələri berilliumun halogenidlərində özünü daha kəskin göstərir:

$$2KF + BeF_2 = K_2[BeF_4]$$

$$BeF_2 + SiF_4 = Be[SiF_6]$$

Amfoter element olan berilliumun kation və anion komplekslər əmələ gətirmə xassəsi, onun birləşmələrinin ərintisində də özünü göstərir. Belə ki $BeCl_2$ ərintisi $BeCl^+$ və $BeCl_3^-$ ionlarından ibarət olur:

$$2BeCl_2 = BeCl^+ + BeCl_3^-$$

Be_3N_2 – berilliumu azot mühitdə 1000°C temperatura qədər qızdırdıqda alınır:

$$Be + N_2 = Be_3N_2$$

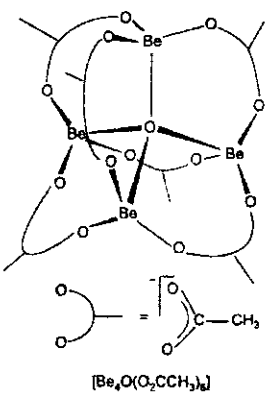
Bu rəngsiz kristallik maddədir, 2200°C temperaturda əriyir. Qızdırıldıqda Be_3N_2 su ilə parçalanır:

$$Be_3N_2 + 6H_2O = 3Be(OH)_2 + 2H_3N$$

Turşu əlavə etdikdə parçalanma sürətlənir. Bu birləşmə amfoter xassəlidir. $BeSiN_2$ (berillium nitridosilikat) və LiBeN (litium nitridoberillat) tipli birləşmələrin mövcudluğu bunu sübut edir

Berillium karbonla həm metanid və həm də asetilenid tipli karbidlər əmələ gətirir. Maqnezium və qələvi-torpaq metallardan fərqli olaraq, berillium silisium və germanium ilə birləşmə əmələ gətirmir.

Berillium birləşmələrində kimyəvi əlaqənin təbiəti, onunla bir qrupda yerləşən qonşu elementlərdən fərqli olaraq kovalent xarakter daşıyır. Ona görə də onun adi liqandlar ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələr xeyli davamlıdır. Məsələn, əsasi berillium asetatda (berillium oksiasetat $Be_4O(O_2CCH_3)_6$) mərkəzi oksigen atomu berillium atomlarının tetraedrik əhatəsində yerləşir və bu dörd berillium atomu öz növbəsində körpücük şəkilli asetat ionları ilə bağlanmış olur.



$[Be_4O(O_2CCH_3)_6]$

Bu birləşmə berillium karbonat ilə asetat turşusu arasındakı qarşılıqlı təsir nəticəsində alınır:

$$4BeCO_{3(b)} + 6CH_3COOH_{(m)} \rightarrow$$

$$\rightarrow 4CO_{2(q)} + 3H_2O_{(m)} + 4\ Be_4O(O_2CCH_3)_{6(b)}$$

Berillium oksiasetat – rəngsiz, molekulyar kristallik quruluşlu, asanlıqla süblimə edən birləşmədir. O, xloroformda yaxşı həll olur və buna görə həmin məhluldan yenidən kristallaşdırılaraq təmizlənir.

Berillium oksigenli turşularla suda yaxşı həll olan, kristallik quruluşlu duzlar əmələ gətirir. Suda həll olmayan duzları $BeCO_3$, $Be_3(PO_4)_2$ və bir sıra başqalarıdır. Berilliumun oksigenli turşularla əmələ gətirdiyi duzları adətən kristalhidrat şəklində olur. Berillium kristalhidrat duzları quruluşlarına görə susuz duzlardan fərqlənirlər. Belə ki susuz berillium sulfatı kompleks şəklində $Be[SO_4]$ göstərəmək olar. Çünki, $[SO_4]^{2-}$ ionu məhlulda praktiki olaraq parçalanmır. Eyni

zamanda berillium sulfat məhluldan yalnız kristalhidrat şəklində ayrılır $BeSO_4 \cdot 4H_2O$. Bu duz akvakompleks $[Be(OH_2)_4]SO_4$ olub, tetraedrik quruluşa malikdir. IIA qrup elementlərindən ən yüksək kompleks əmələ gətirmə qabiliyyəti Be(II) məxsusdur. Berillium üçün ikiqat duzlar, mürəkkəb liqandlı berillatlar əmələ gətirmə qabiliyyəti çox xarakterdir:

$$Na_2SO_4 + BeSO_4 = Na_2[Be(SO_4)_2]$$

$$(NH_4)_2CO_3 + BeCO_3 = (NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$$

Sonuncu reaksiya əsasında, suda həll olmayan $BeCO_3$, I qrupun s-elementlərinin və ya ammonium karbonatlarının qatı məhlullarında həll olur.

Berilliumun metallokimyası. Berilliumun metallokimyasına təsir edən faktorlar - onun atom ölçülərinin kiçikliyi, maqnezium və qələvitorpaq metallarına nisbətən NEM böyük olmasıdır. Berillium maqneziumla hətta maye halında belə qarışmır və dövri sistemin heç bir elementi ilə bərk məhlullar əmələ gətirmir.Metalların çoxu ilə metallidlər yaradır. O, indium və sürmə ilə heç bir qarşılıqlı təsirdə olmur. Berillium evtektik qarışıqlar əmələ gətirmir.

Tətbiqi: Berillium yüngül, bərk və korroziyaya qarşı davamlı olduğundan kosmik texnikada geniş istifadə edilir. Neytronların yavaşıdıcısı və əks etdiricisi kimi atom sənayesində istifadə edilir. ^9Be - hissəciklərlə bombardıman edildikdə nüvə reaksiyası gedir və əlavə neytron alınır:

$$^9_4Be + ^4_2He = ^{12}_6C + ^1_0n$$

Berillium ərintiləri geniş tətbiq sahəsinə milikdirlər.
Berillium birləşmələri zəhərli maddələrdir.

1808-ci ildə Devi ilk dəfə olaraq elektrliz üsulu ilə maqnezium almışdır. Maqnezium IIA (2) qrupunun ikinci tipik elementidir. Maqneziumin valent elektronları 3s səviyyəsində yerləşir, həyacanlanma zamanı elektron 3p- səviyyəsinə keçir. Onun həyəcanlaşmamış halda elektron konfiqurasiyası $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0\ 3d^0$ kimidir.

Yer qabığında yayılmasına görə maqnezium 8-ci yeri tutur. Təmiz suyun bir litrində maqneziumun miqdarı 27q-dır. İçməli sularda onun olması suya codluq verir. Maqneziumun üzvi liqandlarla əmələ gətirdiyi komplekslər, canlı orqanizmlərin (xlorofilin tərkib hissəsi) həyat fəaliyyəti üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Maqneziumun aşağıdakı mineralları mövcuddur: Şpinel $MgSO_4$, bişorit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, maqnezioxromit $MgCr_2O_4$, maqnezioferrit $MgFe_2O_4$, dolomit $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, maqnezit $MgCO_3$, karnalit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, kizerit $MgSO_4 \cdot H_2O$, lisomit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, silikatları - oliv Mg_2SiO_4, sepnolit (dəniz köpüyü) $Mg_4(Si_6O_{15})(OH)_2 \cdot 6H_2O$, serpentin $Mg_6(Si_4O_{11})(OH)_6 \cdot H_2O$, talk $Mg_3Si_4O_{11}(OH)_2$, enstatit $Mg_2Si_2O_6$.

Mg^{2+} ionunun təyini əsasi mühitdə titan sırası reaktivi (qırmızı çöküntü), və 8-hidrooksixinolinlə aparılır. Bu zaman ammonyak mühitində yaşımtıl-sarı çöküntü əmələ gəlir.

Maqnezium bitki və canlılar üçün mühüm həyat elementidir. İnsanlara gündəlik norma kimi 0,2-0,5 q Mg tələb olunur.

Fiziki xassələri. Maqnezium Mg, bəsit maddə kimi gümüşü-ağ rəngli, plastik metaldır, havada oksidləşərək öz parlaqlığını itirir ($t_{ər}$ = 650°C, t_{qay}= 1103°C, ρ=1,74 q/sm³).

Alınması. Maqneziumu $MgCl_2$ (KCl iştirakı ilə) ərintisini 740°C temperaturda polad katod və kömür anod üzərində elektroliz etməklə alırlar:

$Mg^{2+} + 2e^- = Mg^0$

Beləliklə katodda maqnezium, anodda isə xlor ayrılır. Alınmış xlor, maqnezium xloridin sintezinə sərf olunur. Maqneziumu eyni zamanda metallotermik və karbotermik üsullarla da almaq olar. Metallotermik üsulun tətbiqi zamanı, vakuum altında közərdilmiş dolomiti CaO•MgO ferrosilisium və ya alümosilisium ilə 1200 - 1300°C temperaturda reduksiya edirlər:

$2(MgO•CaO) + Si = Ca_2SiO_4 + 2Mg$

Karbotermik üsul ilə maqneziumu almaq üçün MgO 2100°C temperaturda elektrik sobalarında kömürün iştirakı ilə reduksiya prosesi aparılır:

$MgO + C = Mg + CO$

Təmiz 99,999%-li Mg almaq üçün texniki maqneziumu 2100°C temperaturda distillə edirlər.

Kimyəvi xassələri. Maqnezium Mg $1s^22s^22p^63s^23p^03d^0$ elektron konfiqurasiyasına malikdir. Xaricdən əvvəlki elektron səviyyəsindəki fərq və əlavə olaraq valent d-səviyyəsinin mövcudluğu maqnezium ilə berilliumun xassələrindəki müxtəlifliyi müəyyən edir. Magneziumda d-səviyyəsi olduğundan onun üçün sp^3d^2 hibrid halı xarakterikdir, bu səbəbdən də eyni tipli Be, Mg birləşmələrinin quruluşu müxtəlifdir. Maqnezium və berillium özlərinin atom və ion radiuslarına görə əsaslı surətdə fərqlənirlər. Maqnezium eyni zamanda dövr üzrə qonşusu olan alüminiumdan atom ölçülərinə və valent elektronlarının sayına görə fərqlənir. Məhz buna görə də maqneziumun berillium və alüminiuma nisbətən kovalent əlaqə əmələ gətirmə qabiliyyəti daha zəifdir. Onun üçün ion əlaqəsi yaratmaq xarakterdir və bu baxımdan maqnezium II A qrup elementlərinə daha oxşardır. Mg aktiv metaldır, halogenlərlə asanlıqla reaksiyaya girir. Qızdırdıqda havada yanaraq oksid və nitrid

qarışığı əmələ gətirir, xalkogenlər və pniktogenlərlə oksidləşir. Metallarla evtektik ərintilər əmələ gətirir. Mühüm ərintilərindən olan, "elektron" adı ilə məlum xəlitəsinin tərkibi 3-10% Al, 0,2-3% Zn, 87-97% Mg ibarətdir. Bu xəlitənin sıxlığının (ρ = 1,8 q/sm^3) az olması onun raket texnikasında və təyyarə qayırmada geniş tətbiq sahəsinin olmasını müəyyənləşdirmişdir. Metalların gərginlik sırasında hidrogendən əvvəl yerləşir və ona görə də hidrogeni və özündən sonra gələn metalları birləşmələrindən çıxarır, yüksək temperaturda su ilə zəif reyaksiyaya girir və çətin həll olan $Mg(OH)_2$ əmələ gətirir.

$$Mg + H_2O_{(q)} = Mg(OH)_2 + H_2$$

HF, H_3PO_4-dən başqa digər turşularda yaxşı həll olur, qələvilərlə reaksiyaya girmir.

Yanar maqneziumu su, karbon qazı və qumla söndürmək olmaz, çünki o, onlarla aktiv reaksiyaya girir.

$$2Mg + SiO_2 = 2MgO + Si$$

$$MgO + CaO + Si = Ca_2SiO_4 + Mg$$

Havada qızdırdıqda yanaraq MgO və Mg_3N_2 əmələ gətirir.

Birləşmələri. Maqnezium hidrid MgH_2, metal ilə yüksək təzyiqli hidrogenin Pt katalizatoru üzərində qızdırılmaqla birbaşa qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınır. Onu eyni zamanda efir məşlulunda maqnezium alkillərinə HCl -un təsirindən də almaq olar. Maqnezium hidrid $(MgH_2)_n$ tipli polimer bərk maddədir, qızdırdıqda elementlərinə parçalanır:

$$MgH_2 = Mg + H_2$$

MgO ağ toz şəkilli maddədir ($t_{ər}$=2800^{0}C). Kristallokimyəvi quruluşu NaCl tiplidir. BeO -dən fərqli olaraq qələvilərdə həll olmur, bu da

onun əsasi xassəli olmasını sübut edir. Havada saxladıqda tədricən $Mg(OH)_2$ və $MgCO_3$ çevrilir. $MgCO_3$ 800-900°C temperaturda közərtdikdə MgO əmələ gəlir:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

Onu həm də maqnezium xloridi qaynar su buxarı ilə parçalamaqla da almaq olar:

$$MgCl_2 + H_2O_{(q)} = MgO + 2HCl$$

MgO kimyəvi fəal maddə kimi su ilə reaksiyaya daxil olur və karbon qazını udur:

$$MgO + H_2O + CO_2 - Mg(HCO_3)_2$$

Əsasən oda davamlı meterialların hazırlanmasında istifadə edilən MgO, maqnezial sementin əsasıdır. Onun $MgCl_2$ ilə birlikdə tərkibi Mg(OH)Cl kimidir. Tibbdə neytrallaşdırıcı maddə kimi istifadə edilir (mədə turşuluğu artan zaman).

$MgSO_4$ qaynar suda $[Mg(OH_2)_6]SO_4 \cdot H_2O$, soyuq suda isə $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ kimi kristallaşır.

Maqnezium hidroksid ağ rəngli, suda pis həll olan, orta qüvvəli əsasdır:

$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Qələvilərdə həll olmur. Qızdırıldıqda parçalanır:

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

Maqnezim hidroksid yalnız əsasi xassələr göstərir və bununla da berillium hidroksiddən fərqlənir. Ammonium duzları onun çökməsinə mane olur və onu həll edib məhlula qaytarır:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow MgCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Tarazlığın sağa yönəlməsi $Mg(OH)_2$ daha güclü əsas olmasından irəli gəlir. Kimyəvi vəsfi analizdə $Mg(OH)_2$ çöküntüsünün alınması üçün bu reaksiyadan istifadə edirlər. Verilmiş reaksiyadan aydın görünür ki NH_4Cl -in iştirakı ilə Mg suyu şiddətlə parçalayır. Bu da ammonium xloridin maqneziumun üzərindəki $Mg(OH)_2$ mühafizə pərdəsini parçalaması ilə izah edilir.

$MgCO_3$ təbiətdə maqnezit mineralları kimi tapılır, qızdırda MgO verir.

$MgCl_2$ sulu məhluldan $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ kimi çökür, ağ, hiqroskopik maddədir. Maqnezium dixloridi $MgCl_2$ almaq üçün susuz $MgCO_3$ közərdilir və alınan MgO kömür iştirakı ilə xlorlaşdırılır:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

$$MgO + C = Mg + CO$$

$$Mg + Cl_2 = MgCl_2$$

$$MgO + C + Cl_2 = MgCl_2 + CO$$

Maqnezium kükürdlə MgS əmələ gətirir. Bu birləşməni maqnezium sulfatın kömürlə reduksiyasından da almaq olar:

$$MgSO_4 + C = MgS + CO + CO_2$$

Maqnezium sulfidi tam hidrolizə uğrayır:

$$MgS + H_2O + Mg(OH)_2 + H_2S$$

$BeS \rightarrow CaS$ istiqamətində hidroliz zəifləyir.

Maqnezium nitrid Mg_3N_2 çətin əriyən kristalik maddədir suda hidroliz edir:

$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$

Maqnezium karbonla endotermik karbidlər MgC_2, Mg_2C_3 əmələ gətirir. Bu birləşmələr su ilə qarşılıqlı təsir zamanı karbohidrogenlər əmələ gətirir. Berilliumdan fərqli olaraq silisiumla silisid, germanium ilə isə germanid əmələ gətirir.

Maqnezium duzları (zəif turşuların duzları müstəsna olmaqla) əsas etibarı ilə suda yaxşı həll olurlar. Sulu məhlulda Mg^{2+} ionları heksaakvakomplekslər şəklində mövcud olurlar $[Mg(OH_2)_6]^{2+}$. Onlar bir sıra kristalhidratların tərkibinə daxil olurlar: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ və s. Karnallitin quruluşunu $K[Mg(OH_2)_6]Cl_3$ kimi yazmaq daha düzgün olardı. Bu maqnezium ionunun 6 H_2O molekulu ilə koordinasiya olunması ilə əlaqədardır. Susuz Mg(II) duzları hiqroskopik maddələrdir.Xüsusi ilə çəkisinin 60% -i qədər su udmağa qabil olan $Mg(ClO_4)_2$ (anhidron), qazların qurudulmasında geniş tətbiq edilir.

Maqnezium karbonat 160C -dən aşağı temperaturlarda $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ kimi, yuxarı temperaturlarda isə 3 və ya 1 mol su ilə kristalhidratlar əmələ gətirir. $MgCO_3$ asanlıqla hidroliz edərək əsasi karbonat duzlarını $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$. Maqnezium hidrokarbonat $Mg(HCO_3)_2$ yalnız məhlulda yaşayır.

Maqnezium böyük miqdarda maqnezium üzvi birləşmələr əmələ gətirir. Bu birləşmələrdə metal atomu ilə üzvi radikal arasında kovalent əlaqə yaranmış olur. Adətən onları metal ilə üzvi maddələrin halogenli törəmələrinin qarşılıqlı təsirindən alırlar:

$C_2H_5Br + Mg = C_2H_5MgBr$

$2C_6H_5Br + 2Mg = (C_6H_5)_2Mg + MgBr_2$

Qrinyar reaktivi kimi məlum olan maqnezium üzvi birləşmələrinin efirdə məhlulları üzvi sintezdə geniş tətbiq edilir. Belə proseslərə misal olaraq aşağıdakı reaksiyaları göstərmək olar:

$$2C_2H_5MgBr + O_2 = 2C_2H_5OMgBr$$

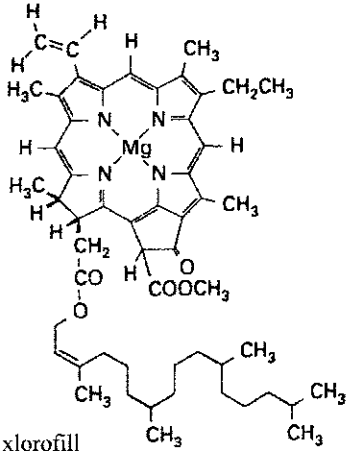
$$C_2H_5OMgBr + H_2O = C_2H_5OH + Mg(OH)Br$$

$$PCl_3 + 3C_6H_5MgCl = P(C_6H_5)_3 + 3MgCl_2$$

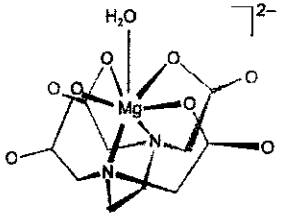
Diaqonal analogiyanın nəticəsi kimi maqnezium kimyası litium kimyasına çox oxşayır. Litium kimi maqnezium üçün də peroksid əmələ gətirmə xarakter deyil. Maqnezium hidrat əmələ gətirməsi və analitik reaksiyalarda özünü aparması ilə də litiuma çox bənzərdir.

Maqnezium eyni zamanda sinklə də çox oxşar xassələr göstərir. Bu isə onların atom və ion radiuslarının çox yaxın olması ilə əlaqədardır.

Maqnizum üzvi liqandlar ilə kompleks birləşmələr əmələ gətirir.



xlorofill



$[Mg(OH_2)(edta)]^{2-}$

Maqnizum bəzi fermentlərin əsasən də karboksilazanın fəaliyyəti üçün əvəzedilməzdir. Xlorofilin tərkibinə daxil olduğundan, maqnezium bitki aləmində aparıcı rola malikdir.

Maqneziumun metallokimyası. Əridilmiş və bərk halda maqnezium hidrogeni yaxşı həll edir. B qrup metalları ilə məhdud bərk məhlullar əmələ gətirir. Keçid metalları ilə metallid əmələ gətirmir.

Lakin, qələvi, qələvi-torpaq, nəcib metallar və Zn yarımqrupu elementləri ilə metallidlər yaradır. Maqnezium molibden, volfram, uran və dəmirlə heç bir qarşılıqlı təsirdə olmur. O, özünün metallokimyası ilə qələvi-torpaq metallara çox oxşayır.

Tətbiqi: Maqnezium bir sıra metalların (Al, Cr, NTE və s.) alınmasında, təyyarə və raket texnikası üçün vacib olan yüngül ərintilərin (Al - Mg, Zn -Mg, Zr - Al - Mg, Mg - Mn və s.) istehsalında, üzvi sintezdə və bir sıra başqa sahələrdə geniş tətbiq edilir.

MgO oda və qələviyə davamlı, MgO ilə $MgCl_2$ qarışığı bağlayıcı materialların (maqnezial sement) hazırlanmasında geniş istifadə edilir. Burada bərkimə prosesi nəticəsində HO-Mg-O(-Mg-O)$_n$-Mg-Cl quruluş meydana gəlir. Maqnezial sement közərdilmiş MgO ilə $MgCl_2$-in 30%-li məhlulunu qarışdırmaqla alırlar. Tədricən qarışıq polimer zəncir əmələ gətirərək, turşu və əsaslara qarşı davamlı olan bərk kütləyə çevrilir:

$$MgO + MgCl_2 + H_2O = 2MgOHCl$$

Məişətdə, maqneziumun asbest - $3MgO{\bullet}2SiO_2{\bullet}2H_2O$, talk - $3MgO{\bullet}4SiO_2{\bullet}H_2O$ kimi məlum olan birləşmələri geniş istifadə edilir.

KALSİUM YARIMQRUPU ELEMENTLƏRİ

Kalsium yarımqrupuna kalsium Ca, stronsium Sr, barium Ba və radium Ra elementləri daxildir.

Bu elementlərin valent elektron konfiqurasiyası ns^2np^0 kimidir. Ca yarımqrup elementlərinin atom radiusları böyük, ionlaşma potensialının qiyməti isə kiçikdir. Kalsium və onun analoqlarının nisbi elektromənfilikləri və standart elektrod potensiallarının qiymətləri təxminən eynidir. Elə buna görə də kalsiumdan bariuma getdikcə kimyəvi aktivlk olduqca az artmış olur. Öz xassələrinə görə qələvi-torpaq metallar qələvi metallara çox oxşayırlar. Me^{2+} ionları s^2p^6 elektron konfiqurasiyasına və böyük ölçülərə malik olduqlarından, kalsium yarımqrupu elementlərinin kompleks əmələ gətirmə qabiliyyəti zəifdir.

Təbtətdə yayılması. Yer qabığında yayılmasına görə kalsium beşinci yeri tutur. Ca - 6, Sr - 4, Ba - 7 stabil izotop şəkilində tapılır. Bunlardan ən çox yayılanları ^{40}Ca (96,97%), ^{88}Sr (82,56%), ^{138}Ba (71,66%) izotoplarıdır. Kalsiumun yer qabığında əsas mineralları $CaCO_3$ kalsit, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ dolomit, $CaSO_4$ anhidrid, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ gibs, CaF_2 fülorit, $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$ apatitdir. Barium və stronsiumun mineralları $SrCO_3$ stronsianit, $BaCO_3$ viterit, $SrSO_4$ selestin, $BaSO_4$ baritdir (ağır şpat). Radium isə uran filizlərində rast gəlinir.

Bəsit maddələr şəklində IIA qrup elementləri gümüşü-ağ rəngli metallardır. Havada saxlanıldıqda qələvi-torpaq metallar havanın tərkib hissələri ilə reaksiyaya girərək sarımtıl təbəqə ilə örtülürlər. Ca→Sr→Ba sırasında metalların bərkliyi azalır. Kalsium və onun analoqlarının bir sıra xassələri 6 saylı cədvəldə verilmişdir.

Metallik Ca, Sr, Ba aktiv qeyri metallarla adi şəraitdə reaksiyaya girib müvafiq birləşmələri əmələ gətirir.

$Me + Hal_2 = MeHal_2$ $Me + S + MeS$ $2Me + O_2 = 2MeO$

Cədvəl 6

IIA qrup elementlərinin bəzi xassələri

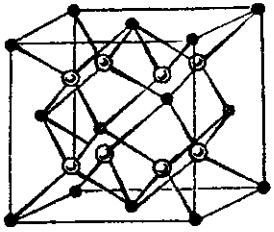
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Yer qabığında miqdarı (% kütlə payı)	$3{,}8\cdot10^{-4}$	1,9	3,3	$3{,}4\cdot10^{-2}$	$6{,}5\cdot10^{-2}$
Valent elektron quruluşu	$[He]2s^2$	$[Ne]3s^2$	$[Ar]4s^2$	$[Kr]5s^2$	$[Xe]6s^2$
Atom radiusu, nm	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221
İon radiusu, nm	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138
İonlaşma potensialı, V					
I_1: $E \rightarrow E^+ + e^-$	9,323	7,645	6,133	5,695	5,212
I_2: $E^+ \rightarrow E^{2+} + e^-$	18,21	15,03	11,87	11,03	10,00
$I_1 + I_2$	27,53	22,69	18,0	16,73	15,21
NEM	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9
Ərimə temperaturu, °C	1283	650	847	770	718
Qaynama temperaturu, °C	2970	1104	1470	1375	1687
Sıxlıq, q/sm^3	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76
$E^0(E^{2+}_{(məh)}/E$, V	-1,847	-2,363	-2,866	-2,888	-2,906

Ca→Sr→Ba sırasında aktivlik artır. Nisbətən passiv qeyri-metallarla (hidrogen, azot, karbon, silisium, bor və s.) kalsium yarımqrupu elnmentləri qızdırıldıqda reaksiyaya daxil olurlar. Qələvi-torpaq metallar digər metallarla intermetallik birləşmələr daxil edən ərintilər əmələ gətirirlər. Gərginlik sırasında kalsium və onun analoqları hidrogendən çox əvvəl yerləşdiklərindən oksidləşdirici olmayan duru tirşulardan adi şəraitdə hidrogeni sıxışdırıb çıxarırlar. Su ilə soyuqda reaksiyaya girərək həll olan hidroksidlər əmələ gətirirlər.

Kalsium və stronsiumu onların xloridlərinin ərintilərinin elektrolizindən alırlar. Yüksək təmizlik dərəcəsinə malik olan barium alümotermik üsulla barium oksidindən alınır.

$$3BaO + 2Al = 3Ba + 2Al_2O_3$$

Maqneziumdan Ca yarımqrup elementlərinə keçdikdə artıq əlaqələrin yaranmasında f-orbitalı öz rolunu göstərir, belə ki, kalsiumun CaO və CaF_2–də koordinasiya ədədi 6 və 8 bərabərdir.



Bariumda isə artıq koordinasiya ədədləri $Ba(NO_3)_2$ - 6, BaO_2 - 6, $BaCl_2$ - 9, BaH_2 - 11 bərabərdir. Kalsium yarımqrupu elementlərinin binar birləşmələri (ikili) yüksək temperaturlarda əriyirlər. Suda $MeCl_2$, $MeBr_2$ və MeI_2 yaxşı, $Me(OH)_2$, MeS zəif həll olurlar. Ca(II)→Ba(II) istiqamətində polyarlaşma qabiliyyəti azaldığından eyni tipli birləşmələrin davamlılığı artır. Duzları əsasən hidrolizə uğramır. Hidrolizə uğradıqda isə əsası mühit verirlər.

Duzları kristallohidrat əmələ gətirməyə meyillidirlər, o da onların hiqroskopikliyindən irəli gəlir. Xloridləri susuz şəkildə ammoniyakla ammiakatlar əmələ gətirir.

$$MHal_2 + 8\ H_3N = MHal_2 \cdot 8H_3N$$

Ca→Ba istiqamətində ammiakatların davamlılığı azalır.

Qələvi-torpaq metalları hidrogen mühitində yanaraq hidridlər əmələ gətirirlər:

$$Ca_{(b)} + H_{2(q)} = CaH_{2(b)}\ \Delta H^0 = -177\ kC$$

Ca → Ba sırasında hidridlərin davamlılığıartır. Qələvi-torpaq hidridlərinin ion kristal qəfəsi Me^{2+} kationlarından təşkil olunduğundan onlar üçün qəfəs enerjisi MeH hidridlərinə nisbətən çoxdur və buna görə də onlar termiki cəhətdən daha davamlıdırlar. Bununla bərabər MeH_2 hidridlərinin reaksiyaya girmə fəallığı yüksək olduğu üçün, onlar xırdalanmış halda havada özbaşına alovlanır və suyun təsirindən dərhal parçalanırlar:

$CaH_2 + O_2 = Ca(OH)_2$

$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$

Bor və alüminium hidridləri ilə qələvi-torpaq metallarının hidridləri boranat və alüminatlar adlanan kompleks hidridlər əmələ gətirirlər:

$CaH_2 + B_2H_6 = Ca[BH_4]_2$

Bu birləşmələr qüvvətli reduksiyaedicilər kimi müxtəlif sintezlərdə istifadə edilirlər.

$Ca(OH)_2 \rightarrow Ba(OH)_2$ istiqamətində əsasi xassələr güclənir. $Ba(OH)_2$ barit suyu karbon qazının laboratoriyada təyin etmək üçün istifadə edilir. Kalsiumun təbii birləşmələri bağlayıcı material - gibs, alibastr, əhəng məhlulu kimi istifadə edilir. Əhəng suyunun müəyyən müddətdən sonra ağarması aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır

$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$

Qumla qarışıqları közərdildikdə silikatlar alınır. Mg, Ca ionlarının suda olması suya codluq verir (müvəqqəti və daimi). Müvəqqəti codluğu hidrokarbonatlar, daimi codluğu isə sulfat və xloridlər əmələ gətirir.

Codluq suda olan duzların ekvivalent sayı ilə müəyyənləşdirilir: 4 mq.ekv/l olan su yumşaq, 4-8 mq.ekv/l-orta codluqlu, 8012mq.ekv/l cod su 12-dən yuxarı daha cod su. Adı müvəqqəti codluğu suyu qaynatmaqla aradan qaldırırlar.

$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$

Daimi codluğu aradan götürmək üçün suya OH^-, karbonat və yaxud fosfat ionu daxil edirlər.

$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + Ca_2SO_4$$

$$3MgSO_4 + 2Na_3PO_4 = Mg_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4$$

Hal-hazırda daimi codluğu aradan qaldırmaq üçün kationitlərdən geniş istifadə edirlər:

$$Na_2R + CaSO_4 = CaR + Na_2SO_4$$

Kalsium yarımqrupu elementləri öz aralarında fasiləsiz bərk məhlullar, s-, sp-metalları, sink və onun analoqları ilə metallidlər əmələ gətirirlər.

Kalsium canlı orqanizmlərdə mühüm fizioloji proseslərin daşıyıcısıdır. İnsan orqanizminin ən çox yayılan metalı olan kalsium yaşlı adamın orqanizmində 1400 qrama (3%-ə) qədər olur. O əsasən $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, CaF_2 şəklində toplanır. Kalsiumun az bir hissəsi biokimyəvi proseslərdə iştirak edir. Qan plazmasında 9-10 mq % miqdarında kalsium mövcud olur.

Kalsium və maqnezium eyni zamanda hüceyrə divarlarının əmələ gəlməsində iştirak edir. Bu ionlar quruluş vahidlərini karboksil qrupu vasitəsilə bağlayır.

Ca^{2+} ionları əzələ zülalları olan, aktin və miozinlə qarşılıqlı təsirdə olaraq, əzələlərin boşalma və yığılma proseslərində xüsusi rol oynayır.

Ca^{2+} ionunun ən vacib fizioloji rolu qanın laxtalanma prosesinin yüksəldilməsindədir. Buna görə də güclü qanaxmanın qarşısını almaq məqsədi ilə, cərrahiyyə əməliyyatlarından öncə xəstələrə $CaCl_2$ verilir. Qanın laxtalanma prosesinin tənzimlənməsi ən vacib fizioloji problemlərdən biridir.

Kalsium orqanizmdə sinir toxumalarının normal oyanmasını təmin edir. O, orqanizmdə turşu-qələvi tarazlığının qorunmasında böyük əhəmiyyətə malikdir.

Stronsiumun fizioloji fəaliyyəti kalsiuma oxşardır. Barium çox toksik xassəli elementdir. Əgər təxminən 0,2 q barium duzu orqanizmə daxil olarsa, hadisə ölümlə nəticələnə bilər.

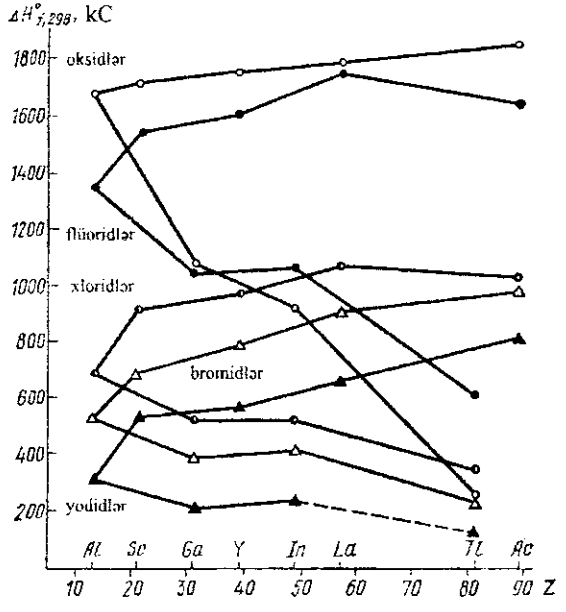
Bir sıra dəniz heyvanları dəniz suyundan stronsiumu böyük miqdarda mənimsəyir. ^{90}Sr radioaktiv izotopu kiçik dozalarda biologiya və tibbdə istifadə edilir.

Kalsiumun ionları Ca^{2+} canlı orqanizmlərin bərk struktur biomaterriallarının əsas tərkib hissəsi olmaqla bərabər o, eyni zamanda hormonların ayrılması və fəaliyyəti, əzələlərin yığılmasında, qanın laxtalanması və zülal strukturlarının stabilləşdirilməsi proseslərində mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Tətbiqi. Metallik kalsium əsasən NTE,uran və bir sıra keçid elementlərinin kalsiumtermik üsul ilə alınmasında, metalik stronsium və barium isə elektrovakuum cihazlarında nəcib qazlar müstəsna olmaqla digər qazların uducusu - qetterlər kimi tətbiq edilir. Kalsiumun birləşmələrindən CaC_2 - asetilen, CaO - xlorlu əhəng istehsalında, $Ca(OH)_2$ - tikinti işlərində bağlayıcı material, $CaCO_3$ - tikinti materialı, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ -tikinti gipsi və s. kimi geniş istifadə olunur. Barium titanat $BaTiO_3$ - dielektrik , pyezo-, seqnetoelektrik istehsalının əsas komponentidir.

Dövri sistemin III qrupu kimyəvi elementlərlə ən zəngin olan qrupdur. Bu qrupda lantanoidlər və aktinoidlər daxil olmaqla 37 element yerləşir. III qrupun ilk tipik elementi olan borun xassələri qeyri-metallar bölməmində nəzərdən keçirilmişdir. Digər qruplardan fərqli olaraq, burada IIIA və IIIB qruplarına daxil olan elementlərin xassələri arasındakı müxtəliflik minimaldır. Alüminium və qallium yarımqrupu elementləri sp-, skandium yarımqrupu elementləri isə sd-metallarına aiddirlər.

III qrup elemetlərinin elektron qurluşlarını nəzərdən keçirsək görərik ki, alüminumu həm qallium və həm də skandium yarımqrupu elementlərinin ilk elementi kimi qabul etmək olar. Belə ki, skadium yarımqrupu elementlərinin (+3) oksidləşmə dərəcəsində olan elektron quruluşları, Al (+3) oksidləşmə dərəcəsindəki elektron quruluşu ilə tamamilə eynidir:



Şək. 20. Alüminium, qallium və skandium yarımqrupu elementlərinin oksid və halogenidlərinin əmələ gəlmə entalpiyaları

Al^{3+} $1s^22s^22p^63s^03p^0$ Sc^{3+} $1s^22s^2p^63s^23p^63d^04s^04p^0$

Al, Sc, Y, La, Ac elementlərinin (+3) oksidləşmə dərəcəsində sonuncu elektron örtüyünün formulu ns^2np^6-dır.

Qallium yarımqrupu elementlərinin elektron quruluşu ilə alüminiumun elektron quruşu eyni yarımqrupa daxil olduqları üçün eynidir ns^2np^1.

Bu səbəbdən Al, Sc və Ga yarımqrupu elementlərinin xassələri çox oxşardır.

Göründüyü kimi III qrup elementlərində valent elektronlarının miqdarı (ns^2np^1 və $(n-1)d^1ns^2$) valent orbitallarının sayından azdır. Bu element atomlarında vakant orbitallar təkcə həyəsanlaşmamış atomlarda deyil, həm də bütün elektronlarını kimyəvi əlaqənin yaranmasına sərf etmiş atomlarda da mövcuddur. Yəni, III qrup elementləri mübadilə mexanizmi ilə mümkün olan üç kovalent əlaqəni yaratdıqdan sonra, vakant orbitallarını saxlayaraq, koordinasiya baxımından doymamış olurlar. Bu orbitallar donor-akseptor mexanizmi üzrə kimyəvi əlaqələr yaratmaq imkanlarına malik olduqları üçün qrup boyu yuxarıdan aşağıya getdikcə elementlərin koordinasiya imkanları artır - koordinasiya ədədləri böyüyür. Belə ki, Al üçün əsasən sp^3d (k,ə.=6) və bəzi hallarda sp^3 (k.ə. =4) ; Ga və In üçün sp^3d^2 (k.ə.=6) və sp^3 (k.ə.=4); Tl üçün sp^3 (k.ə.4), sp^3d^2 (k.ə. =6), sp^3d^2f (k.ə.=7), $sp^3d^2f^2$ (k.ə.=8) xarakterdir.

Skandium yarımqrupu elementlərindən Sc (III) üçün xarakter k.ə.=6, Y və La üçün isə k.ə.= 6,7,8,9 bərabər olur.

Koordinasiya baxımından atomların doymamışlığı və enerji nöqteyi-nəzərindən əlverişli olan vakant orbitalların mövcudluğu, bu elementlərin əmələ gətirdiyi bəsit maddələrdə (bor müstəsna olmaqla) metal əlaqəsinin üstünyünü təmin edir.

20 saylı şəkildə bu elementlərin oksid və halogenidlərinin əmələ gəlmə entalpiyalarının xarakteri göstərilmişdir.

Alüminium IIIA (13) qrupunun ikinci tipik elementidir. Onun elektron quruluşu aşağıdakı kimidir:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$$

Bu element sp metallarının ən yüngülüdür. Alüminiumun atom radiusu bora nisbətən böyük, ionlaşma potensialı isə ondan kiçik olduğundan bu element metal xassələrinə malikdir. Alüminium amfoter elementdir. Bu səbəbdən həm alüminiumun özü və həm də onun oksid və hidroksidləri turşu və qələvilərlə reaksiyaya daxil olaraq kompleks kation və kompleks anionlar (asidokomplekslər) əmələ gətirilər.

Təbii birləşmələri. Alüminium yer qabığının ən çox yayılmış elementləri sırasına daxildir. Yayılmasına görə oksigen və silisiumdan sonra üçüncü yeri tutan alümium (8,8%), ən geniş yayılmış metaldır. Təbiətdə alümosilikatlar, $KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_3$ - alunit, $Na_3[AlF_6]$ - kriolit, $Mg[Al_2O_4]$- şpinel, $Al(OH)_3$ - hidrogillit, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ - boksit, $BeAl_2O_4$ - xrizoberil, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ - diaspor, α- Al_2O_3 - korund (yaqut, sapfir) şəklində rast gəlir.

Alınma üsulları. Alüminium ilk dəfə 1825-ci ildə Ersted tərəfindən, quru alümium xloridə kalium amalqaması ilə təsir etməklə alınmışdır. İki il sonra Voler bu üsulu təkmilləşdirərək, kalium amalqamısını kaliumla əvəz etmişdir. Sonralar reduksiyaedici kimi natrium tətbiq olunmuşdur.

$$AlCl_3 + 3Na = Al + 3NaCl$$

1854-ci ildə bir-birindən asılı olmayaraq Bunzen və Sent-Kler Devil alüminiumu, ikiqat natrium alüminium xlorid duzunun ərintisinin elektrolizindən almışlar.

Alüminiumun alınmasının müasir sənaye üsulu, alüminium oksidinin kriolit ərintələrindəki məhlulunun elektrolizinə əsaslanır. Prosesin aparılması üçün əvvəlcə alüminium oksidini (Al_2O_3), alüminium filizlərinin tərkibindən qələvi, turşu, elektrotermik və ya kombinə edilmiş üsullarla ayırmaq lazımdır.

Alüminium oksidinin nefelin filizindən kompleks alınma üsulu bir neçə mərhələdən ibarətdir.

1. Nefelin əhəng daşı ilə birlikdə 1200°C temperaturda közərdilir.

$$(Na, K)Al_2Si_2O_8 + 2CaCO_3 = 2CaSiO_3 + NaAlO_2 + KAlO_2 + 2CO_2$$

2. Alınmış kütlə suda həll edilir. Bu zaman natrium və kalium alüminat məhlula keçir, $CaSiO_3$ isə çöküntüdə qalır.

$$NaAlO_2 + KAlO_2 + 8H_2O = Na[Al(OH)_4(OH_2)_2] + K[Al(OH)_4(OH_2)_2]$$

3. Birinci mərhələdə közərdilmə zamanı alınanan karbon qazı alüminat məhlulundan keçirilir, nəticədə $Al(OH)_3$ çökür, $NaHCO_3$ və $KHCO_3$ məhlula keçir

$$Na[Al(OH)_4(OH_2)_2] + K[Al(OH)_4(OH_2)_2] + 2CO_2 = KHCO_3 + NaHCO_3 + 2\,Al(OH)_3 + 4H_2O$$

4. $Al(OH)_3$ termiki parçalanması

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

5. Hidrokarbonatlar olan məhlul buxarlandırılır, soda və potaş alınır.

$$2NaHCO_3 + 2KHCO_3 = K_2CO_3 + Na_2CO_3 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Prosesdə alınmış $CaSiO_3$ sement istehsalında istifadə edilir. Bu üsul ilə alınan Al_2O_3 alüminium istehsalında istifadə olunur.

Al_2O_3-nin kriolitdə elektroliz prosesi təxminən 1000^0 C temperaturda aparılır. Alüminium ərintisi katod üzərində elektrolizyorun dibində toplanır. Elektrolizyorun yuxarı hissəsində qrafitdən hazırlanmış anod yerləşir. Elektroliz prosesi zamanı anod üzərində toplanan oksigen, anodun materialını oksidləşdirərək CO əmələ gətirir. Əmələ gələn CO dərhal CO_2 qədər oksidləşir.

Alüminium oksidinin həlledici (kriolit) ilə qarşılıqlı təsirini nəzərə almasaq, onun ərintidə ionlaşmasını aşağıdakı kimi ifadə etmək olar.

katod üzərində - $3AlO^+ + 3e^- = Al + Al_2O_3$,

anod üzərində - $2AlO_2^- - 2e^- = Al_2O_3 + O$

Alınmış elektolitik alüminiumun tərkibində 98,5-99,8% Al olur. Təmiz alüminium almaq üçün elektrokimyəvi vakuum distilləsi və zona ərintisi üsulları tətbiq edilir. Belə metalın təmizliyi 99,9%-ə çatır.

Fiziki və kimyəvi xassələri. Alüminium gümüşü - ağ rəngli metaldır ($t_{ər} = 660^0C$; $\rho = 2,7$ q/sm^3 , $t_{qay} = 2500^0C$).

Alüminium səthə mərkəzləşmiş kubik kristal qəfəsinə malikdir. İstilik və elektrik keçiriciliyinə görə mis, gümüş və qızıldan sonra dördüncü yeri tutur. Metallik alüminium zəif paramaqnit xassələrə malikdir.

Alüminium kimyəvi cəhətdən çox aktiv olduğundan havanın oksigeni ilə reaksiyaya girərək, davamlı, nazik oksid təbəqəsi ilə örtülür, bu da onu tam oksidləşmədən qoruyur.

Yüksək temperaturda xırdalanmış alüminium oksigendə yanır ($\Delta H^0_{298} = -1650$ kC/mol). Kükürdlə reaksiya da analoji olaraq gedir. Alüminium azotla 800^0C, karbonla 2000^0C temperaturda reaksiyaya daxil olur. Yod müstəsna olmaqla, digər halogenlərlə Al adı şəraitdə

reaksiyaya girərək halogenidlər əmələ gətirir. Yod ilə reaksiya isə qızdırıldıqda və katalizator kimi suyun iştirakı ilə baş verir. Adi şəraitdə alüminium su ilə reaksiyaya girmir, lakin turşu və qələvi məhlullarında asanlıqla həll olur:

$$2Al + 6OH_3^+ + 6H_2O = 2\,[Al(OH_2)_6]^{3+} + 3H_2$$

$$2Al + 6H_2O + 6OH^- = 2[Al(OH)_6]^{3-} + 3H_2$$

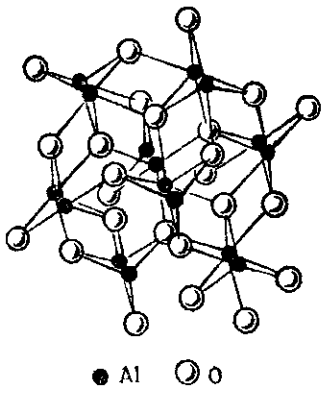
Alüminiumun səthindəki oksid təbəqəsi mexaniki və ya amalqamlaşma üsulu ilə təmizlənərsə, bu halda o asanlıqla su ilə reaksiyaya daxil olaraq hidrogen ayırır.

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$$

Qoruyucu oksid təbəqsi alüminiumu çox duru və qatı HNO_3, qatı H_2SO_4 məhlullarına qarşı davamlı edir. Qatı HNO_3 turşusu təmizlənmiş Al səthini oksidləşdirərək, onu passivləşdirir və bu səbəbdən də Al onda həll olmur.

Aluminiumun birləşmələri. Alüminiumumn əsas xarakteristik birləşməsi alüminium oksididir. Al_2O_3 ağ rəngli çətin əriyən maddədir ($t_{ər}$ = 660°C, t_{qay}= 2500°C). Alüminium oksidinin bir neçə modifikasiyası var. Bunlardan ən davamlısı, romboedrik kristal qəfəsli α -Al_2O_3-dir.

α-Al_2O_3 yer qabığında korund mineralı şəklində rast gəlir. Şəffaf qırmızı rəngli korund-yaqut (Cr - qarışığı), göy rəngli korund isə sapfir (Ti və Fe qarışığı) qiymətli daşlarıdır. Bərkliyinə görə korund yalnız almaz, karborund və elbordan geri qalır.



Təmiz Al_2O_3 zəylərin və ya $Al(OH)_3$ termiki parçalanmasından alınır.

$$2\ NH_4Al(SO_4)_2 = Al_2O_3 + 4SO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

$Al(OH)_3$ parçalanmasından alınan oksid α-Al_2O_3-dir . α -Al_2O_3 kimyvi çəhətdən daha aktiv, hidroskopik maddədir. 900°C temperaturunda monotrop çevrilmə nəticəsində α-Al_2O_3 modifikasiyası γ- Al_2O_3 keçir. Közərdilmiş Al_2O_3 suda həll olmur. Onu həll olan birləşmə şəklinə keçirmək üçün alüminium oksidini qələvilər və ya pirosulfatlar ilə əritmək lazımdır.

$$Al_2O_3 + 2KOH = KAlO_2 + H_2O$$

$$Al_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$$

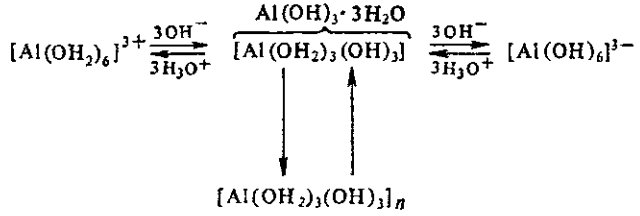
Adi şəraitdə Al_2O_3 dielektrikdir. Yuxarı temperaturlarda ($t > 1000^oC$) onun yarımkeçiriçilik xassələri meydana çıxır və temperatur artıqda keçiriçiliyi güçlənir. Al_2O_3–nin xassələrindəki belə dəyişiklik onun stexiometrik tərkibinin dəyişməsi (oksigen ayrılması) və bunun nəticəsi kimi elektron keçiriciliyinin meydana gəlməsi ilə izah etmək olar.

Alüminum hidroksid polimer birləşmədir. Təbii alümurnium hidroksid yəni hidrogillit mineralı laylı kristal qəfəsli maddədir.

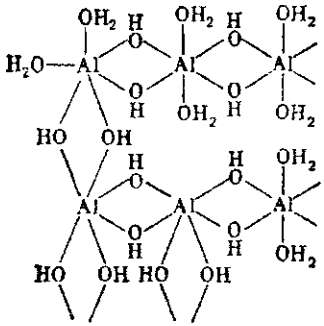
Alüminiuim hidroksid alüminuim duzlarından mübadilə reaksiyası üzrə alınır:

$$Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3$$

$Al(OH)_3$ suda həll olmayan kəsmik şəkilli ağ çöküntüdür. Əslində bu çöküntü alüminium hidroksidli trihidratının $Al(OH)_3 \cdot 3H_2O$ polimerləşmə məhsulu olub, turşu və qələvilərdə asanlıqla həll olur, yəni amfoter xassəli maddədir.



$[Al(OH_2)_3(OH)_3]_n$ polimerinin quruluşunu aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:



$Al_2O_3 \cdot nH_2O$ saxlanıldıqda tədricən suyunu ayıraraq, kristallik $Al(OH)_3$ çevrilir və fəallığını itirir, yəni "qocalır". $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ yüksək temperaturda gözərdildikdə Al_2O_3 alınır. Alüminium hidroksidinin dehidratlaşmış formalarından biri alümogel adlanır və texnikada adsorbent kimi tətbiq edilir.

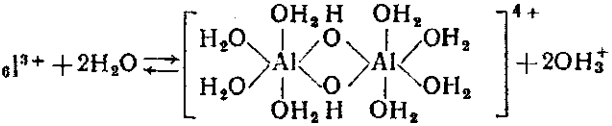
Qeyd etdiyimiz kimi $Al(OH)_3$ tipik amfoter xassəli birləşmədir. Buna görə də mühitdən asılı olaraq o, kompleks kation $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ və kompleks anion $[Al(OH)_6]^{3-}$ əmələ gətirir.

Turş məhlullardan alüminium duzlarının kristalhidrotları ayrılır. Məsələn, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Alüminium duzlarının kristalhidratları arasında ən mühüm əhəmiyyət kəsb edənləri alüminium zəyləridir $M^{I}Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

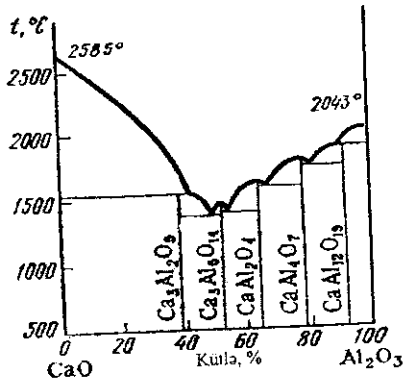
Alüminium duzları məhlulda hidrolizə uğrayırlar:

$$[Al(OH_2)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(OH)(OH_2)_5]^{2+} + OH_3^+, \quad K = 1{,}12 \cdot 10^{-5}$$

$$[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Al(OH)_2(OH_2)_4]^{+} + OH_3^+$$



Qələvi məhlullarından alüminatları kristallaşdırdıqda onların bir hissəsi öz tərkibini dəyişmədiyi halda, digərləri dehidratlaşırlar ($K[Al(OH)_4]$, $2KAlO_2 \cdot 3H_2O$). $Al(OH)_3$ və ya Al_2O_3 qələvilərlə birlikdə əritdikdə yüksək molekullu oksoalüminatlar alınır.



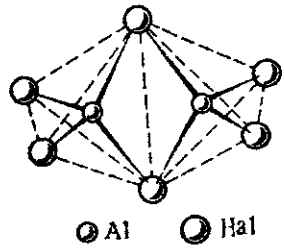
Şək. 21. $CaO \cdot Al_2O_3$ sisteminin ərimə diaqramı.

Alüminiumun halogenidlərini nəzərdən keçirildikdə aydın görünür ki, AlF_3, homoloqlarından kəskin surətdə fərqlənir (əmələ gəlmə entalpiyası, ərimə və qaynama temperaturu).

AlF_3 üçün fiziki kəmiyyətlərin digər halogenidlərə nisbətən bu dərəcədə yüksək olması, birləşmədəki ion əlaqəsinin təbiəti ilə izah olunur. Bu isə flüorun ən yüksək elektromənfiliyə malik olan element olması ilə bağlıdır. Digər halogenidlərdən fərqli olaraq AlF_3 suda həll olmur. Alüminiumun xlorid, bromid və yodidləri hiqroskopik maddələrdir. Suda və bir sıra üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olurlar. Buxar halında dimer şəklindədirlər .

Bu birləşmələrdə alüminiumun koordinasiya ədədi 4-dür. Dörd kovalent əlaqənin üçü mübadilə, biri isə donor-akseptor mexanizmi ilə yaranır. Burada akseptor Al, donor isə halogendir.

Alüminium halogenidlərini bəsit maddələrin birbaşa qarşılıqlı təsiri ilə almaq olar.



Şək. 22. Al_2Hal_6 molekulunun quruluşu

	AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlI_3
ΔH^0_{298}, kC/mol	-1490	-699	-526	-320
ΔG^0_{298}, kC/mol	1418	636	490	305
$t_{ər}$, ^0C	1290	193	97,5	179,5
t_{qay} , ^0C	1291(süb.)	180(süb.)	255	381

AlF_3-in əsas alınma üsulu, aluminium oksidi və ya hidroksidinin HF ilə qarşılıqlı təsir reasiyasına əsaslanır:

$$Al_2O_3 + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2O$$

$AlCl_3$ almaq üçün Al_2O_3 ilə kömür qarışığının üzərindən xlor keçirirlər:

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO$$

Alüminium flüorid müstəsna olmaqla digər halogenidlər çox reaksiyaya qabil maddlərdir. Onların su ilə qarşılıqlı təsiri istiliyin ayrılması ilə gedir.

Alüminium halogenidlər (AlF_3 müstəsna olmaqla) qüvvətli aksentor xassələrinə malikdirlər, ona görə də donor xarakterili molekulları (H_2O, H_3N, PCl_5, $POCl_3$ və s.) özlərinə birləşdirirlər.

Bu səbəbdən də $AlCl_3$ üzvi sintezdə geniş tətbiq edilən katalizatorlardandır. Alüminium halogenidləri əsasi halogenidlərlə halogen alüminatlar əmələ gətirirlər.

Alüminium xlorid qüvvətli halogenləşdirici agentdir.

$$3AlCl_3 + Fe_2O_3 = 3AlOCl + 2FeCl_3$$

Polimer hidrid olan -alan $(AlH_3)_n$ ağ rəngli toz halında maddədir. Alanı efir məhlulunda litium tetrahidridoalüminat ilə alüminium xloridin qarşılıqlı təsirindən alırlar:

$$3Li[AlH_4] + AlCl_3 = 4AlH_3 + 3LiCl$$

Üç ölçülü tor tipli quruluşa malikdir. Bu qurluşda qonşu Al atomları hidrogen vasitəsi ilə üç mərkəzli əlaqə yaradır. Qüvvətli reduksiya edicidir. 100°C-dən yuxarı temperaturda elementlərə parçalanır. Suda hidrolizə uğrayaraq hidrogen ayırır.

Alüminium hidrid efir məhlulunda əsasi hidridlərlə reaksiyaya daxil olaraq kompleks hidridlər əmələ gətirir.

$$n\ NaH + (AlH_3)_n = n\ Na[AlH_4]$$

$$2NaH + Na[AlH_4] = Na_3[AlH_6]$$

Bərk ağ maddələr olan hidridoalüminatlar qüavvətli reduksiyaedicidirlər. Üzvi sintezdə geniş tətbiq olunurlar.

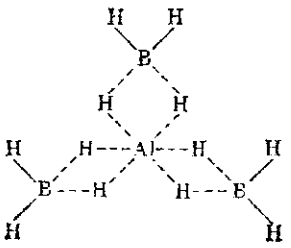
Alüminiumun qarışıq hidridlərinə alüminium hidridoborat kompleks birləşməsini də misal göstərmək olar. Bu birləşmə efir mühitində əvəzetmə reaksiyası ilə alınır:

$$3Na[BH_4] + AlCl_3 = Al[BH_4]_3 + 3NaCl$$

Bu birləşmə elektron çatışmamazlığı ilə xarakterizə edildiyindən, burada bor və alüminium arasındakı əlaqə hidrogen körpücükləri vasitəsi ilə üçmərkəzdi əlaqə hesabına yaranır:

$Al[BH_4]_3$ yüksək fəallığa malik olan maddədir.

Alüminium hidridin boş 3p orbitalı olduğundan, o aksentor kimi özünə donor xassəli molekulları birləşdirə bilər. Məsələn, alüminium hidrid ammoniyakı özünə birləşdirərək $H_3N{\bullet}AlH_3$ əmələ gətirir. Alazan adlanan bu maddə 150°C temperaturda parcalanaraq alüminium nitridə AlN çevrilir.



Bor kimi alüminium üçün də karbohidrogenlərə uyğun olan kimyəvi birləşmələr məlumdur. Məsələn:

$H_3N\,AlH_3$	$H_2N\,AlH_2$	HN AlH
alazan	alazen	alazin

Alüminiumun bu tipli törəmələri borun eyni tipli birləşmələrinə nisbətən az davamlıdırlar.

Alüminium xalkonenlərlə Al_2X_3 tipli birləşmələr əmələ gətirir. Bu birləşmələr zəif əsas və zəif turşuların duzları olduğundan, onlar tam hidrolizə uğrayırlar. Elə bu səbəbdən də hidrogenxalkogenidlərin alınması üçün bu reaksiyalardan geniş istifadə olunur:

$$Al_2X_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2X$$

Alüminium nitrid AlN, az miqdarda da olsa alüminiumun havada yanması zamanı alınır. Lakin bu zaman alınan AlN miqdarı onun oksidinə nisbətən çox az olduğundan, bu üsüldan istifadə olunmur. Tətbiq olunan üsullar bunlardır:

- közərdilmiş alüminiuma ammoniyakla

$$2\,Al + 2H_3N = 2AlN + 3H_2$$

- alüminium sulfidə azotla

$$Al_2S_3 + N_2 = 2AlN + 3S$$

- alüminium oksidin kömürlə qarşığına azotla təsir etməklə

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO$$

1800 –2000°C temperaturda hidrogen mühitində alüminiumla karbonun qarşılıqlı təsirindən alüminium karbid alınır. Alüminium karbidə Al_4C_3 metanın törəməsi kimi baxmaq olar.

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

Halogenlər və xalkogenlər alüminium karbidin tərkibindən karbonu sıxışdırıb çıxarırlar.

$$Al_4C_3 + 6Hal_2 = 4AlHal_3 + 3C$$

Alüminiumun asetilenid tərkibli karbidi də sintez edilmişdir. Bu birləşmənin hidrolizi zamanı asetilen alınır:

$$Al_2C_6 + 6H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 3C_2H_2$$

Alüminium mikroelementlər qrupuna daxildir. Canlı orqanizmdə onun miqdarı 0.005% təşkil edir. Alüminium preparatları təbabətdə büzüşdürücü, quruducu və az da olsa antimikrob təsirə malik olan maddə kimi tətbiq edilir.

Metallokimyası. Alüminium dövri sistemin heç bir metalı ilə sonsuz bərk məhlullar əmələ gətirmir. Alüminium litium, qələvi-torpaq metallar və bütün keçid elementləri ilə metalidlər əmələ gətirir. Alüminium qələvi metallar, tallium, qurğuşun və bismut ilə heç bir qarşılıqlı təsirdə olmur.

Tətbiqi. Alüminiumun xəlitələri polad və çuğundan sonra ən geniş istifadə olunan materiallardır. Onlar raket texnikasında, avia-, avto-, gəmi- və vaqonqayırmada, kimyəvi avadanlığın hazırlanmasında, tikintidə və s. sahələrdə tətbiq edilir. Alüminium xəlitələrinin əsas üstünlüyü - onların sıxlığının azlığından, yüksək möhkəmliyə malik olmasından, korroziyaya davamlılığından və başqa əlvan metallara nisbətən işlənmə texnologiyalarının sadəliyindən irəli gəlir. Xassələrinə görə alüminium xəlitələrini iki qrupa bölmək olar: asanlıqla deformasiya olunan və tökmə xəlitələr. Deformasiya olunan xəlitələri asanlıqla yaymaq (prokat), presləşdirmək, ştamplamaq və s. mümkündür. Bu xəlitələrin ən böyük əhəmiyyətə malik olanları düralüminiumlardır (94% Al, 4% Cu, 0,5% Mg, 0,5% Mn, 0,5% Fe,

0,5% Si). Onların leqirləşdirici kompenentləri mis və maqneziumdur.Düralüminiumun xəlitələri qocalmaya məruz qaldıqda, onlar bərkidici xassələrə malik olan $CuAl_2$, Al_2CuMg metallidlərini əmələ gətirirlər.

Alüminiumun tökmə xəlitələrinə misal olaraq silumini (85-90% Al, 10-14% Si, 0,1% Na) göstərmək olar. Silumində legirləşdirici komponent kimi iştirak edən komponent Si alüminiumla evtektika əmələ gətirir. Yüksək axıcılıqla xarakterizə edilən silumin, müxtəlif formalı detalların hazırlanmasında istifadə edilir.

Al_2O_3 odadavamlı və abraziv material kimi tətbiq sahəsinə malikdir. Alüminium oksidinin sintetik monokristalları lazer texnikasında, saat mexanizmlərinin və zinyət əşyalarının hazırlanmasında geniş tətbiq edilir.

Alümogel adsorbent kimi qazların qurudulmasında, suyun təmizlənməsində, şəkər istehsalında məhlulların rəngsizləşdirilməsində geniş istifadə olunur.

Alüminiumun fosfid, arsenid və antimonidləri günəş batareyalarının və lazerlərin hazırlanması üçün yarımkeçirici materialdır.

IIIA (13) qrupuna tipik elementlər olan bor və alüminiumdan başqa, qallium yarımqrupunu elementləri - qallium Ga, indium In və tallium Tl daxildir. Onların valent elektron konfiqurasiyası ...ns^2 np^1 kimdir. Bu elementlərin tip analoq olmasına baxmayaraq, onların xassələrində müəyyən fərqlər meydana çıxır. Belə ki, Ga ilk d-kaynosimmetrik elementlər fəsiləsindən sonra yerləşdiyindən, onun atom radiusu həm özündən sonra gələn daha ağır analoqlarının və həm də aluminiumun atom radiusundan kiçikdir. Bu səbəbdən onun ionlaşma potensialı daha yüksəkdir. Qallium yarım qrupu elementləri üçün yuxarıdan aşağıya getdikcə (Ga→In→Tl) müsbət oksidləşmə dərəcəsi azalır və artıq tallium üçün (+1) oksidləşmə dərəcəsi (+3) oksidləşmə dərəcəsindən davamlı olur. Bu isə indiumdan talliuma keçdikdə d-sıxlaşmadan (kontraksiya) əlavə f-sıxlaşmasının da meydana gəlməsi ilə əlaqədardır. d- və f –sıxlaşma effektinə məruz qalan talliumda $6s^2$ elektronları d- və f –buludlarının ikiqat ekranının altına nüfüz edir və bunun nəticəsində onların əlaqə yaratma imkanları xeyli məhdudlaşır. Bu halda tallium üçün valent elektronu yalnız $6p^1$ olur və o, (+1) oksidləşmə dərəcəli davamlı birləşmələr əmələ gətirir. Tallium (+1) reduksiyaedici xassələrə malik olduğu halda, onun (+3) oksidləşmə dərəcəli törəmələri qüvvətli oksidləşdiricilərdir.

Ga → In → Tl sırasında d- və f-orbitallarının rolu artığından koordinasiya ədədinin qiymətlərində də dəyişiuliklər yaranır. Belə ki, Ga üçün koordinasiya ədədi 6 olduğu halda (sp^3d^2 hibridləşmə), Tl üçün koordinasiya ədədi artaraq 7-8 çatır (sp^3d^2f hidridləşmə).

Təbii birləşmələri. Gallium yarımqrupunu elementləri az yayılmış, səpələnmiş elementlər sırasına daxildir. Sərbəst mineralları yoxdur. Bir sıra polimetallik filizlərin tərkibinə daxil olurlar. Ga-un çox az-az tapılan qallit mineralı $CuGaS_2$ (Cənubi Amerika) mövcuddur. Bundan başqa qallium, alüminiumun analoqu kimi boksitlərin,

sfaleritin tərkibinə qarışıqlar şəklində daxil olur. İndium $CuInS_2$ rekizit, $FeInS_2$ indit mineralları şəklində təsədüfi hallarda rast gəlir. Tallium, az-az rast gələn lorandit $TlAlS_2$ və krukezit $(Tl, Cu, As)_2Se$ minerallarını əmələ gətirir.

Alınma üsulları. Qallium yarımqrupu elementləri polimetallik filizlərin kimyəvi üsullarla işlənməsindən alınır. Kimyəvi işlənmə prosesində qallium hidroksid $Ga(OH)_3$ şəklində çökdürülür, sonra qallium hidroksidinin qüvvətli qələvi (1:6 nisbətində) məhlulu elektrolizə uğradılır. Elektroliz prosesi zamanı 99,5%-li qallium metalı alınır. Yüksək təmizlik dərəcəsinə malik olan metalı vakuumda əridərək əldə edirlər. Bu zaman qarışıqlar buxarlanır, qalliumun isə qaynama və ərimə temperaturları arasındakı fərq çox böyük (2070 və 29,8°C) olduğundan buxarlanmaya məruz qalmır.

İndiumu almaq üçün, ilkin məhsul zənginləşdirilərək, sulfat turşusu ilə işlənilir. Sonradan alınan məhlullardan indium, sulfat duzlarından Zn və ya Al ilə sıxışdırılıb çıxarılır. Yüksək təmizlik dərəcəsinə malik olan In zona əridilməsi üsulu ilə alınır.

Tallium saxlayan filizlərin yandırılması zamanı əmələ gələn tozdan Tl alınması, onun oksidinin isti suda həll olmasına əsaslanır. Alınmış hidroksid sulfata çevrilir və elektrolizə uğradılır

$$4Tl + O_2 = 3Tl_2O$$

$$Tl_2O + H_2O = 2TlOH$$

$$2TlOH + H_2SO_4 = Tl_2SO_4 + 2H_2O$$

və yaxud sinkotermik üsul ilə reduksiya edilir:

$$Tl_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + 2Tl$$

$$2TlCl + Zn = ZnCl_2 + 2Tl$$

Qallium və onun analoqları, onların oksid və xloridlərinin karbon, hidrogen və metallarla reduksiyasından da alınır.

Fiziki və kimyəvi xassələri. Qallium, indium və tallium gümüşü - ağ rəngli, asan əriyən metallardır. Qallium kövrək, indium və tallium isə yumşaq maddələrdir. IIIA(13) qrup elementlərinin bəzi xassələri 7 saylı cədvəldə verilmişdir.

In və Tl sıx qablaşdırılmış kubik kristal qəfəsinə malikdirlər. Galliumun kristal quruluşu digər metallardan fərqlənir. Psevdotetraqonal quruluşa malik olan qalliumun kristallı qəfəsində hər Ga atomunun 0,243 nm məsafədə yerləşən qonşusu vardır. Digər 6 qallium atomları 0,270-0,279 nm məsafədə yerləşirlər. Buradan belə bir fərziyə irəli sürmək olar ki, qallium metalı laylar əmələ gətirən Ga_2 molekullarından

Cədvəl 7

IIIA qrup elementlərinin bəzi xassələri

	B	Al	Ca	In	Tl
Yer qabığında miqdarı (% kütlə payı)	$3 \cdot 10^{-4}$	8,8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Atom radiusu, nm	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
İon radiusu E^+, nm	-	-	-	0,130	0,136
İon radiusu E^{3+}, nm	0,023	0,057	0,062	0,092	0,105
İonlaşma potensialı,V					
I_1:$E \rightarrow E^+ + e^-$	8,298	5,986	5,998	5,786	6,108
I_2:$E^+ \rightarrow E^{2+} + e^-$	25,155	18,828	20,514	18,869	20,428
I_3:$E^{2+} \rightarrow E^{3+} + e^-$	37,930	28,447	30,710	28,03	29,83
NEM	2,0	1,5	1,6	1,7	1,9
$t_{ər}$, °C	2040	660,2	29,8	156,2	302,5
t_{qay}, °C	2550	2270	2070	2075	1457
Sıxlıq, q/sm^3	2,46	2,70	5,90	7,31	11,85
$E^0(E^{3+}_{(məh)}/E)$,V	-	-1,67	-0,65	-0,343	+0,71
$E^0(E^+_{(məh)}/E)$,V	-	-	-	-0,25	-0,336

təşkil olunub. Bu laylar arasında əlaqənin çox zəif olması qallium metalının anomal olaraq aşağı ərimə temperaturuna malik olmasını izah edir. Qalliumun aşağı ərimə (29,8°C), çox yüksək qaynama (2070°C) temperaturuna, gec donma xassələrinə malik olması, ondan yüksək temperaturları ölçmək üçün hazırlanan termometrlərdə maye kimi istifadə etməyi mümkün edir.

İndium - başqa parlaq metallardan fərqli olaraq, bütün uzunluqlu işıq şüallarını daha bərabər əks etdirdiyindən, ondan güzgülərin (əsasən optik cihazlarda) hazırlanmasında istifadə edirlər.

Qallium, indium və tallium havada nazik oksid təbəsi ilə örtülürlər. Lakin bu təbəqə çox davamlı olmadığından metalların səthini az passivləşdirir. Oksigen mühitində və ya havada Ga, In, və Tl qızdırdıqda onlar yanırlar. Ancaq, qeyd etmək lazımdır ki, bu elementlərin analoq olmasına baxmayaraq, onların yanma məhsulları müxtəlifdir. Ga əsasən GaO, indium In_2O_3, tallium isə Tl_2O_3 ilə Tl_2O qarışığını əmələ gətirir.

Qallium yarımqrupu elementləri halogenlərlə adi şəraitdə reaksiyaya daxil olur. Yalnız Tl ilə I_2 qarşılıqlı təsiri üçün qızdırılma tələb olunur. Hidrogenə qarşı inert olmalarına baxmayaraq, onların dolayı yol ilə alınan hidridləri mövcuddur. Xalkogen və pniktogenlərlə qallium və onun analoqları yüksək temperaturlarda reaksiyaya girirlər. Talliumu fosfor, arsen və stibium ilə əritdikdə adi evtektika əmələ gəlir. Ga, In su ilə reaksiyaya girmir. Tallium oksigenlə zəngin olan suda çox zəif də olsa həll olur.

$$2Tl + 2H_2O = 2TlOH + H_2$$

Hər üç metal gərginlik sırasında hidrogendən əvvəl yerləşdiyindən duru turşularla reaksiyaya daxil olurlar.

Yalnız Tl xlorid turşusu ilə reaksiya zamanı suda çətin həll olan TlCl əmələ gəldiyindən, onun səthi passivləşir. Ga və In turşularla (+3), Tl isə (+1) oksidləşmə dərəcəsinə malik olan törəmələr əmələ gətirir. Oksidləşdirici turşular talliumu Tl^{3+} halına keçirə bilir:

$4Tl + 8HNO_3 = 3TlNO_3 + Tl(NO_3)_3 + 2NO + 4H_2O$

Tallium zərhəldə həll edildikdə $TlCl_3$ əmələ gətirir:

$Tl + HNO_3 + 3HCl = TlCl_3 + NO + 2H_2O$

Qallium qatı qələvi məhlullarında həll olur:

$Ga + 3NaOH + 3H_2O = Na_3[Ga(OH)_6] + 3/2H_2$

In, Tl qələvi məhlulları ilə reaksiya daxil olmur. Lakin In, Ga qələvilərlə oksigenin iştirakı ilə qallatlar və indatlar əmələ gətirir.

$2In + 2NaOH + 3/2O_2 = 2NaInO_2 + H_2O$

Qallium yarımqrupu elementlərinin birləşmələri. Ağ rəngli Ga_2O_3 və sarı In_2O_3, bəsit maddələrin birbaşa qarşılıqlı təsirindən alınır. Qəhvəyi rəngli Tl_2O_3 isə Tl(+3) uyğun birləşmələrinin parçalanmasından, yaxud da Tl_2O ilə ozonun qarşılıqlı təsirindən alınır. Tl_2O_3 az davamlı maddə olduğundan 90°C-dən yuxarı temperaturda parçalanaraq Tl_2O əmələ gətirir. Ga, In və Tl–un xarakteristik oksidləri alüminiumun uyğun birləşmələrinə nəzərən az davamlıdır (cədvəl 8).

Cədvəl 8

	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
ΔH^0_{298}, kC/mol	-1675,7	-1089,1	-925,9	-390,4
ΔG^0_{298}, kC/mol	-1585,4	-998,3	-834,8	-320,2
$t_{ər}$, °C	2057	1724	1912	718

$Ga_2O_3 \rightarrow In_2O_3 \rightarrow Tl_2O_3$ sırasında birləşmələrin əsasi xassələri güclənir.

Qallium yarımqrupu elementlərinin oksidləri E_2O_3 turşularla akvakomplekslər əmələ gətirirlər.

$$E_2O_3 + 6HCl + 3H_2O = [E(OH_2)_6]Cl_3$$

Qallium və onun analoqlarının hidroksidləri $E(OH)_3$ qeyri-müəyyən tərkibli kəsmik şəkilli çöküntülərdir. $Ga(OH)_3$ tipik amfoter xassəli maddədir. Onun əsasi və turşuluq xassələri təxminən eynidir. $In(OH)_3$-in əsasi xassələri turşu xassələrinə nisbətən daha qüvvətlidir. Qonur-qırmızı rəngli $Tl(OH)_3$ əsasi xassələrə malikdir. Bu birləşmələr turşularla akva- komplekslər əmələ gətirirlər:

$$E(OH)_3 + 3OH_3^+ = [E(OH_2)_6]^{3+}$$

Ga(III) və In(III) akva kompleksləri rəngsiz, Tl(III) bu tipli birləşmələri isə açıq-sarı rənglidir. Ga(III) və In(III) birləşmələrinin hidrolizi alüminiumun törəmələrinə uyğun gəlir.

$Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, Ga_2O_3, In_2O_3 qələvi məhlulları ilə hidroksoqallatlar və hidroksoindatlar əmələ gətirir.

$$E(OH)_3 + 3KOH = K_3[E(OH)_6]$$

$Al(OH)_3$-lə analoji olaraq $Ga(OH)_3$ də turş mühitdə akva-, qələvi muhitdə isə hidroksokomplekslər əmələ gətirir:

$$[Ga(OH_2)_6]^{3+} \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} Ga(OH)_3 \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} [Ga(OH)_6]^{3-}$$

E_2O_3 qələvilərlə əridildikdə oksoqallatlar və oksoindatlar $M^{+1}EO_2$ alınır.

$In(OH)_3$ 300°C-dən yuxarı temperaturda suyunu itirərək InO(OH) çevrilir. İndium hidroksid qatı qələvi məhlullarında çətin həll olur. $Tl(OH)_3$ davamsız birləşmədir. Onu qatı H_2SO_4 ilə təchiz edilmiş eksikatorda saxladıqda suyunu itirərək, oksid əmələ gətirir.

Qallium yarımqrupu elementlərinin trihalogenidləri (flüoridlər müstəsna olmaqla) asan əriyən uçucu maddələrdir. Flüoridlərdə ion

əlaqəsinin payı çox olduğundan bu birləşmələrin ərimə temperaturu yüksəkdir ($t_{ər}$ (GaF_3)=1000°C; $t_{ər}$ (InF_3) =1172°C; $t_{ər}$ (TlF_3) =550°C).

$GaCl_3$ ($AlCl_3$ uyğun) dimer molekullarından ibarətdir. Bu molenkullar arasında Van-der-Vaals qüvvələri mövcuddur (Ga_2Cl_6). Buna görə də gallium xloridin ərimə temperaturu digər halogenidlərə nisbətən çox kiçikdir ($t_{ərGaCl_3}$ 78°C). Buxar halında $EHal_3$ tipli bütün halogenidlər dimer halındadırlar. Halogenidlər hiqroskopik maddələrdir.

Onların hidrolizi istiliyin ayrılması ilə gedir. $EHal_3$ ilə əsasi halogenidlərin qarşılıqlı təsiri nəticəsində kompleks birləşmələr əmələ gəlir.

$$3KHal + EHal_3 = K_3[EHal_6]$$

Qallium və onun analoqları hidrogenlə birbaşa reaksiyaya girməsələr də onların alan $(AlH_3)_n$ tipli hidridləri və kompleks hidridləri məlumdur. Bu birləşmələri allüminiumun hidrogenli törəmələri kimi efir məhlulunda sintez edirlər.

$$ECl_3 + 4LiH = Li[EH_4] + 3LiCl$$

$[BH_4]^- \rightarrow [AlH_4]^- \rightarrow [GaH_4]^- \rightarrow [InH_4]^- \rightarrow [TlH_4]^-$ sırasında hidridlərin davamlılığı azalır. Yuxarıda göstərilən kompleks hidridlərlə uyğun elementlərin xloridlərinin qarşılıqlı təsiri nəticəsində polimer hidridlər alınır:

$$Li[EH_4] + ECl_3 = LiCl + (EH_3)_n$$

Bunlardan $(GaH_3)_n$ davamlı maddədir. İndiumun polimer hidridi 0°C-dən aşağı temperaturda InH_3 monomerinə parçalanır. $(TlH_3)_n$ isə yalnız -90°C-dən aşağı temperaturda davamlıdır. $[EH_4]^-$ duzları su ilə partlayışla reaksiyaya girir.

$$[EH_4]^- + 4H_2O = E(OH)_3 + 4H_2 + OH^-$$

Qallium və indium üçün E_2X_3 tipli bütün xalkogenidlər məlumdur. Tallium yalnız sulfid Tl_2S_3 əmələ gətirir. E_2X_3 tipli xalkogenidlərin hamısı yarımkeçiricilərdir.

Qallium yarımqrupu elementləri aşağı oksidləşmə dərəcəli birləşmələr də əmələ gətirir. Galliumdan talliuma getdikcə (+1) oksidləşmə dərəcəli birləşmələrin davamlılığı artır. Bu elementlər üçün (Al daxil olmaqla) E_2O tipli oksidlər məlumdur.

Qalliumun və indiumun (+1) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri qüvvətli reduksiyaedici xassələr göstərirlər. Tl^+ ion radiusunun qiyməti K^+, Rb^+, Ag^- ion radiuslarına yaxın olduğundan talliumun (I) xassələri qələvi metalların və gümüşün xassələri ilə çox oxşardır.

Kimyəvi xassələrinə görə Tl^+ birləşmələri əsasi xarakterlidir. Onlar hidrolizə uğramırlar və ya hidrolizə uğradıqda qələvi mühit yaradırlar.

Tl_2O suda yaxşı həll olur.

$$Tl_2O + H_2O = 2TlOH$$

TlOH qüvətli əsasdır.

Tl^+ kompleks birləşmələr əmələ gətirdikdə xarici sferaya keçir:

$$2TlCl + TlCl_3 = Tl_2[TlCl_5]$$

$$TlNO_3 + Tl(NO_3)_3 = Tl_2[Tl(NO_3)_5]$$

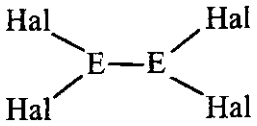
Bu reaksiyada iştirak edən $Tl(NO_3)_3$ turşu, $TlNO_3$ isə əsasi xassəli maddədir.

Qüvvətli oksidləşdiricilərin təsiri altında Tl(I) birləşmələri Tl(III) törəmələrinə çevrilir.

$$TlBr + Cl_2 = TlBrCl_2$$

$$Tl_2SO_4 + 6KOH + 4K_3[Fe(CN)_6] = 2Tl(OH)_3 + K_2SO_4 + 4K_4[Fe(CN)_6]$$

Alüminium və qallium yarımqrupu elementləri üçün (+2) oksidləşmə dərəcəsi xarakter olmadığı üçün E(II) tipli birləşmələr çox azdır. Bu elementlərin hamısı üçün EO kimi oksidlər müəyyən edilib. Qallium və indium üçün dixlorid və dibromidlər məlumdur. Onlar dimer şəklində mövcud olurlar E_2Hal_4:



Metallokimyası. Qallium yarımqrupu elementlərinin kristallokimyəvi quruluşu müxtəlifdir. Qallium ortorombik, indium tetraqonal, dimorfizmlə xarakterizə edilən talliumun α-modifikasiyası heksaqonal sıx qablaşdırılmış, β-modifikasiyası isə həcmə mərkəzləşmiş kubik kristal qəfəsinə malikdir. Bu metallar başqa elementlərlə qeyri-məhdud bərk məhlullar əmələ gətirmir. Qallium sırası elementləri qələvi və qələvi-torpaq metalları və bir sıra keçid elementləri ilə metallidlər verirlər.

Qallium və onun analoqları bir çox metallarla asanlıqla xəlitə əmələ gətirir. Bu zaman aşağı ərimə temperaturlu evtektik ərintilər yaranır. Məsələn, 18,1% In, 41% Bi, 22,1% Pb, 10,6% Sn, və 8,2% Cd ibarət olan xəlitənin ərimə temperaturu 47°C, 90% Ga, 8% Sn və 2% Zn xəlitəsinin ərimə temperaturu isə 19°C-dir.

Tətbiqi. Gallium yarımqrupu elementləri p→n keçidlərini yaratmaq üçün yarımkeçirici cihazların yaradılmasında, nüvə texnikasında istifadə edilir. Qallium yüksəktemperaturlu termometrlərin (1300-1500°C), indiumla bərabər yüksək əksetdirmə qabiliyyətinə malik olan, optiki şüşələrin hazırlanmasında tətbiq edilir. Tallium amalqaması, -60°C -yə (civənin donma temperaturu -40°C) qədər temperaturları ölçmək üçün olan termometrlərin termometrik mayesi kimi tətbiq edilir.

Talliumun V qrup elementləri ilə birləşmələri ($A^{III}B^{V}$) yarımkeçirici kimi tətbiq edilirlər. TlCl, TlBr, TlI kimi suda pis həll olan monohalogenidlər və onların monokristalları xüsusi optiki material kimi istifadə olunur.

Qallium yarımqrupu elementlərinin əmələ gətirdiyi intermetallik birləşmələr elektronikada, bir sıra başqa birləşmələri isə tibbi preparatlar kimi geniş tətbiq sahəsinə malikdirlər.

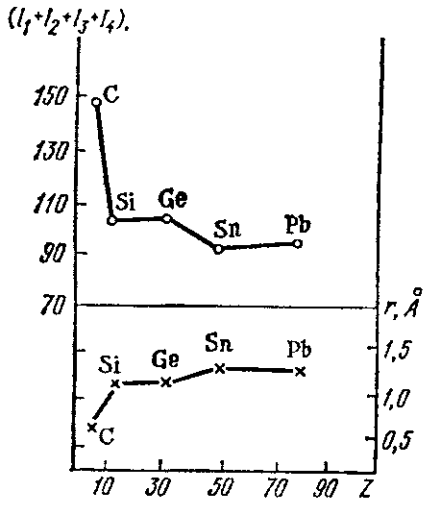
IIIA qrup elementləri sırasına aid olan tallium üçün kükürd ilə əlaqə yaratmaq xarakterdir. Bu isə onun toksikoloji xassələrini izah edir. Talliumun bütün birləşmələri zəhərlidir.

IVA(14) qrupuna tipik elementlər olan karbon və silisiumdan başqa germanium yarımqrupu elementləri - Ge (germanium), Sn (qalay) və Pb (qurğuşun) daxildir. Bu elementlər tam elektron analoqlarıdır. IVA qrupunun tipik elementləri kimi , bu elementlərin elektron konfiqurasiyası aşağıdakı kimidir:

Ge - $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$; Sn - $[Kr]4d^{10}5s^2\ 5p^2$; Pb - $[Xe]4f^{14}5d^{10}6\ s^26p^2$

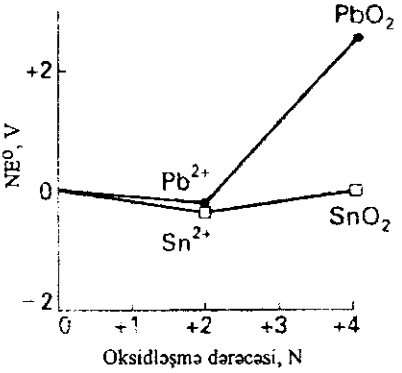
C→Si→Ge→Sn→Pb sırasında element atomlarının xassələrinini dəyişməsində törəmə dövrilik özünü aydın göstərir (şək. 48).

p-Elemetləri yerləşən digər yarımqruplarda olduğu kimi germanium yarımqrupunda da elementin sıra nömrəsi artdıqca, kimyəvi əlaqələrin yaranmasında d- və f-orbitallarının rolu artmış olur. Elə bu səbəbdən də C→Si→Ge→Sn→Pb sırasında davamlı koordinasiya ədədinin qiyməti 4-dən 12-yə (əsas k. ə. 4,6) qədər yüksəlir. Hər üç element üçün iki xarakter oksidləşmə dərəcəsi (+4) və (+2) mövcuddur. Qeyd etmək lazımdır ki, yuxarıdan aşağıya getdikcə yüksək oksidləşmə dərəcəsinin (+4) davamlılığı azalır, aşağı oksidləşmə dərəcəsinin (+2) isə davamlılığı artır. Germanium və qalay (+2) oksidləş-



Şək. 23. IV A qrup elementlrinin birinci dörd ionlaşma potensiallarının cəminin və orbital radiuslarının elementlərin sıra nömrələrindən asılılığı

mə dərəcəsində özlərini qüvvətli reduksiyaedici kimi aparırlar. Germanium (II) birləşmələri oksidləqdirici olmayan mühitdə çox tez disproporsionlaşır. Sn (II) üçün bu reaksiyalar daha az xarakterdir. Pb üçün (+2) oksidləşmə dərəcəsi ən davamlı, (+4) halı isə davmsız olduğundan, quğuşunun bu oksidləşmə dərəcəsində olan birləşmələri qüvvətli oksidləşdiricilərdir.



Şək. 24. IVA(14) qrupunun p- metalları üçün turş mühitdə Frost diaqramı

d-Elementlərindən fərqli olaraq, ağır p-metalları adətən aşağı oksidləşmə dərəcələrində mövcüd olurlar. Bu qanunauyğunluq 24 saylı şəkildə öz əksini tapmışdır. Göründüyü kimi, maksimal oksidləşmə dərəcəsi qalay üçün daha xarakterdir. Burada inert elektron cütü effekti özünü biruzə verir. NE^{O} elementin N oksidləşmə dərəcəsindən 0 oksidləşmə dərəcəsinə keçidə uyğun gələn standart Gibbs enerjisinə mütanasib olan kəmiyyətdir (Frost diaqramları).

Təbiətdə yayılması. Germanium, qalay və qurğuşun az yayılmış elementlərdir, germanium səpələnmiş elementlər sırasına daxildir. Yer qabığında bu elementlərin %-lə kütlə payı: Ge - $7 \cdot 10^{-4}$, Sn- $4 \cdot 10^{-3}$, Pb - $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ bərabərdir. Qalay və qurğuşunun sərbəst yataqları (polimetallik filizlər) mövcuddur. Qalayın ən geniş yayılmış mineralı kassiterit - SnO_2, stannin - $Cu_2O \cdot FeS \cdot SnS_2$. Qurğuşunun ən çox yayılmış mineralı, polimetallik filizlərin bir sıra hallarda əsas tərkib hissəsi olan qalenitdir-PbS. Bundan başqa təbiətdə qurğuşunun oksigenli mineralları da rast gəlir: anqlezit - $PbSO_4$, serussit - $PbCO_3$. Germaniumun mineralları sırasına argirodit - $4Ag_2O \cdot GeS_2$, germanit - $3Cu_2O \cdot FeS \cdot 2GeS_2$ daxildir.

Alınması. Hal-hazırda germaniumu almaq üçün əsas mənbə sink istehsalının qalıqlarıdır. Sənayedə germaniumu almaq üçün germanium oksidi saxlayan xammal tünd xlorid turhusu ilə işlənir:

$$GeO_2 + 4HCl = GeCl_4 + 2H_2O$$

Aşağı temperaturlarda qaynayan $GeCl_4$, rektifikasiya üsulu ilə təmizlənir və hidrolizə uğradılır. Nəticədə alınmış təmiz GeO_2 hidrogenlə reduksiya edilir:

$$GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$$

Germanium monokristal halında yarımkeçirici sənayesində tətbiq edildiyi üçün, reduksiya nəticəsində alınmış toz şəklində Ge, hidrogenin iştirakı ilə müəyyən istiqamətdə kristallaşdırılır və ya zona əridilməsinə məruz edilir. Bu üsul ilə alınmış germanium yüksək təmizlik səviyyəsinə malik olur.

Qalay və qurğuşun sulfid minerallarından alınır. Əvvəlcə bu maddələr oksigen iştirakı ilə yandırılır. Sonradan isə alınmış oksidlər karbotermik üsul ilə reduksiya edilir:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2 \qquad PbO + CO = Pb + CO_2$$

Təmiz Pb və Sn elektroliz üsulu ilə alınır. Xüsusi təmizlik səviyyəsinə malik qalay və qurğuşun isə zona əridilməsi ilə əldə edilir.

Fiziki və kimyəvi xassələri. Kompakt halda germanium gümüşü rəngli, metallıq parıltısına malik kövrək bərk maddədir. Adi şəraitdə almaz tipli kristallik qəfəsə malik olan Ge, tipik yarımkeçiricidir. Yüksək təzyiq altında Ge, polimorf çevrilməyə məruz qalaraq əvvəlcə β-Sn oxşar tetraqonal, sonra isə kip qablanmış həcmə mərkəzləşmiş kristallik quruluş alır. Bu zaman germaniumun koordinasiya ədədləri yüksəlir, metallıq xassələri güclənir.

IVA qrup elementlərinin bəzi xassələri

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Yer qabığında miqdarı (% kütlə payı)	$1 \cdot 10^{-1}$	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$
Atom radiusu, nm	0,077	0,118	0,139	0,158	0,175
İon radiusu E^{4-}, nm	0,260	0,271	0,272	0,294	0,313
İon radiusu E^{4+}, nm	0,015	0,041	0,053	0,071	0,084
İonlaşma potensialı, V					
I_1: $E \leftrightarrow E^{+} + e^{-}$	11,260	8,151	7,899	7,344	7,417
I_2: $E^{+} \leftrightarrow E^{2+} + e^{-}$	24,382	16,342	15,934	14,632	15,032
I_3: $E^{2+} \leftrightarrow E^{3+} + e^{-}$	47,883	33,530	34,210	30,502	31,981
I_4: $E^{3+} \leftrightarrow E^{4+} + e^{-}$	64,482	45,141	45,141	40,73	42,32
NEM	2,6	1,9	2,0	1,8	1,7
Ərimə temperaturu,°C	3747	1414	937,4	231,9	327,4
Qaynama temperaturu,°C	3927	3249	2847	2337	1751
Sıxlıq, q/sm³	3,51(almaz)	2,33	5,32	5,8	11,34
Bərkliyi, kq/mm²	104(almaz)	980	385	30,3	3,9
Qadağan zonasının eni	5,2(almaz)	1,21	0,78	0,08(a-Sn)	-
$E^0(E^{2+}_{(məh)}/E)$,V	-	-	0,2	-0,136	-0,126
$E^0(E^{4+}_{(məh)}/E)$,V	-	-	0,009	0,8	-

Qalay adi şəraitdə asan əriyən gümüşü-ağ rəngli metaldır. Bir neçə polimorf şəkildəyişməsi mövcuddur. Qalayın adi şəraitdə davamlı olan ağ-qalay adlanan modifikasiyası (β- qalay) tetraqanal quruluşludur. Bu modifikasiya 13,2° C temperaturda almaza bənzər -modifikasiyaya (boz qalay) çevrilir. Ağ qalayın boz qalaya (α -qalay) çevrilmə prosesi təxminən -30°C temperaturda xeyli sürətlənir, və ağ qalay dağılaraq toz halına düşür. Qədim zamanlarda bu hadisə "qalay vəbası" adlandırılırdı.

Germanium yarımqrupunun üçüncü nümayəndəsi olan, qurğuşunun polimorf modifikasiyası yoxdur. Qurğuşun mavi çalarlı gümüşü - ağ metaldır. Səthə mərkəzləşmiş kristal quruluşa malikdir. Germanium yarımqrupu elementlərinin bəzi xassələri 9 saylı cədvəldə verilmidiir. Germanium yarımqrupu elementlərinin kimyəvi xassələri Ge→Sn→Pb sırasında onların metallıq xassələrinin güclənməsini, qeyri-metallıq xassələrinin isə zəifləməsini ifadə edir. Adi şəraitdə hər üç metal havanvn və suyun təsirinə qarşı davamlıdır. Yalnız qurğuşun havada tutqun oksid təbəqəsi ilə örtülür, bu də onun tam oksidləşməsinin qarşısını alır. Qeyd etmək lazımdır ki, Ge və Sn səthi çox nazik oksid təbəqəsi ilə örtülmüş olur. Qızdırıldıqda bu maddələr havanın oksigeni ilə reaksiyaya daxil olaraq Ge(IV), Sn(IV), Pb(II) oksidlərini əmələ gətirirlər. Metalların gərginlik sırasında Ge hidrogendən sonra, mis ilə gümüşün arasında durur. Buna görə də o, oksidləşdirici olmayan duru və qatı turşularla reaksiyaya girmir. Qalay və qurğuşun isə gərginlik sırasında hidrogendən bilavasitə əvvəl yerləşirlər, ona görə də zəif də olsa oksidləşdirici olmayan turşularda həll olurlar. Sn duru xlorid turşusu ilə zəif, qatı HCl ilə isə intensiv reaksiyaya daxil olaraq, hidrogen ayırırlar. Qatı xlorid turşusu ilə reaksiya zamanı kompleks anion əmələ gəlir:

$$Sn + 4HCl = H_2[SnCl_4] + H_2$$

Qurğuşun qatı xlorid turşusu ilə eyni cür reaksiyaya girir. Qatı nitrat turşusu ilə Ge və Sn germanium və qalay turşularını ($xEO_2 \cdot yH_2O$) əmələ gətirirlər. Duru nitrat turşusu ilə reaksiya zamanı, Sn,

özünü metal kimi apararaq , kationəmələgətirici kimi nitrat duzu $Sn(NO_3)_2$ əmələ gətirir:

$$3Sn + 8HNO_3 = 3Sn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 4H_2O$$

Qurğuşun həm qatı və həm də duru nitrat turşuları ilə $Pb(NO_3)_2$ əmələ gətirir.

Sn və Pb qələvi məhlulları ilə yalnız qızdırıldıqda reaksiyaya daxil olurlar:

$$E + 2KOH + 2H_2O = K_2[E(OH)_4] + H_2$$

Göstərilən kimyəvi xassələr Sn və Pb-un amfoter xarakterli elcment olduqlarını sübut edir. Germanium qələvilərlə yalnız oksidləşdirigilərin iştirakı ilə reaksiyaya girir:

$$Ge + 2KOH + 2H_2O_2 = K_2[Ge(OH)_6]$$

Germanium zərhəl, flüorid və nitrat turşularının qarışığında yaxşı həll olur:

$$Ge + 4HCl + 4HNO_3 = GeCl_4 + 4NO + 4H_2O$$

$$3Ge + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2[GeF_6] + 4NO + 8H_2O$$

Qeyd etmək lazımdır ki, xlor anionunun donor xassələri flüor anionundan daha zəif olduğundan, o, bu tipli komplekslərdə liqand rolunda çıxış edə bilmir və Ge zərhəldə həll olduqda $GeCl_2$ əmələ gətirir. Germaniumun ($HF + HNO_2$)-lə qarşılıqlı təsiri nəticəsində isə $[GeF_6]^{2-}$-kompleksi əmələ gəlir.

Hər üç element halogenlər və xalkogenlərlə birbaşa qarşılıqlı təsirdə olur, germanium isə eyni zamanda fosfor və arsen ilə də binar birləşmələr əmələ gətirir. Bu elementlər metallar ilə də qarşılıqlı təsirdə olub müxtəlif növ intermetallik birləşmə və xəlitə əmələ gətirirlər.

Birləşmələri. Germanium yarımqrupu elementləri üçün EH_2 tipli hidridlər xarakter deyil. PbH_4 müstəsna olaraq, digər EH_4 tipli hidridlər yaxşı öyrənilmişdir. Bu elementlərin heç biri hidrogenlə birbaşa reaksiyaya girmir. Germanium sırası elementlərinin hidridlərini almaq üçün . onların aktiv metallarla törəmələrinə turşularla təsir edirlər:

$$Mg_2Ge + 4HCl = 2MgCl_2 + GeH_4$$

Germanium üçün Ge_nH_{2n+2} (n=1-9) tipli , qalay üçün isə SnH_4 - stannan və Sn_2H_6 - distannan sintez edilmişdir. Plümbanın alınması yalnız dolayı yol ilə təsdiq edilir. Bu da hidrogen mühitində qurğuşunun uçucu xassələrinin meydana gəlməsidir. Germaniumdan qurğuşuna getdikcə hidrogenli birləşmələrin davamlılığı və E—E kimi homoatomlu zəncirlərin yaranma imkanları azalır. Hidridlər qüvvətli reduksiyaedicilərdir. Onların davamsızlığı artdıqca reduksiyaedici xassələri qüvvətlənir. Germanium yarımqrupu elementlərinin hidridlərinin bu xassələri onların parçalanması zamanı atomar hidrogenin əmələ gəlməsi ilə izah edilir.

Hidridlər su ilə asanlıqla hidrolizə uğrayırlar:

$$GeH_4 + 6H_2O = H_2[Ge(OH)_6] + H_2$$

Ona görə də nəm havada onlar davamsızdırlar. Bundan başqa, germanium yarımqrupu elementlərinin hidridləri havanın oksigeni ilə oksidləşərək, öz-özünə alışırlar.

$$GeH_4 + O_2 = GeO_2 + 2H_2O$$

Germanium və onun analoqlarının hidridləri kovalent əlaqəli birləşmələrdir. Germaniumun polimer hidridləri $(GeH)_n$ və $(GeH_2)_n$ də məlumdur.

Monogerman GeH_4 halogenlərlə əvəzolma reaksiyalarına daxil olur və nəticədə germaniumun bütün halogenli törəmələri alınır:

$GeH_4 + HCl = GeH_3Cl + H_2$ (GeH_2Cl_2, $GeHCl_3$, $GeCl_4$)

Germanium yarımqrupu elementləri üçün iki cür oksid və hidroksidlər mövcuddur. Bu birləşmələr (+2) və (+4) oksidləşmə dərəcələrinə uyğun gəlir. Germanium və qalay havada qızdırıldıqda EO_2 tipli oksid, qurğuşun isə PbO əmələ gətirir. GeO, SnO davamsız maddələrdir. GeO təxminən 700° C temperaturda süblimə edir. Bu oksid germaniumun nisbətən aşağı temperaturlarda (600°C) oksidləşməsindən alınır. SnO, qalayın (+2) oksidləşmə dərəcəli duzlarının qələvilərlə qarşılıqlı təsirindən alırlar:

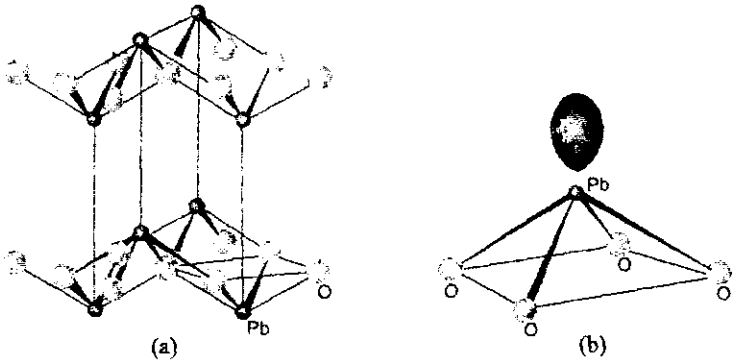
$SnCl_2 + 2NaOH = 2NaCl + SnO \cdot H_2O$

Birləşmə davamsız olduğundan susuzlaşdırılmış maddə 400°C temperaturda disproporsionlaşır:

$4SnO = Sn + 2SnO \cdot SnO_2$ (Sn_3O_4)

Qurğuşunun dioksidini almaq üçün Pb(II) duzları oksidləşdiricilərin iştirakı ilə hidrolizə uğradılır:

$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O = PbO_2 + CaCl_2 + 2CH_3COOH$

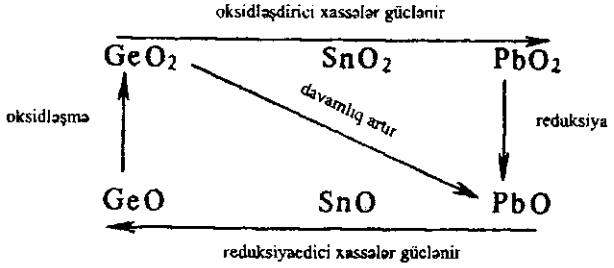


Şək. 25. PbO quruluşu - (a); Stexiometrik cəhətdən aktiv olan, bölünməmiş elektron cütünün mümkün orientasiyasını nümayiş etdirən PbO fraqmenti (b)

PbO_2 qızdırıldıqda pilləli dissosiasiya edərək aşağı oksidləşmə dərəcəli oksidlər əmələ gətirir:

$$PbO_2 \rightarrow Pb_2O_3 \rightarrow Pb_3O_4 \rightarrow PbO$$

Pb_2O_3 və Pb_3O_4 qarışıq oksidlər olub, $PbO{\bullet}PbO_2$ ($PbPbO_3$) və $2PbO{\bullet}PbO_2$ (Pb_2PbO_4) tərkiblərinə uyğun gəlir. Germanium yarımqrupu elementlərinin oksidlərinin davamlılığını aşağıdakı sxem ilə ifadə etmək olar:



Germanium yarımqrupu elementlərinin dioksidləri qatı qələvi məhlullarında hidroksokomplekslər verirlər:

$$GeO_2 + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Ge(OH)_6]$$

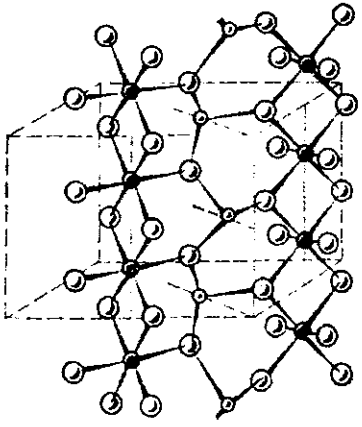
EO_2 tipli oksidlər qələvilərlə əridildikdə duzlar əmələ gəlir:

$$SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O$$

$$PbO_2 + 2CaO = Ca_2PbO_4$$

$$PbO_2 + 2PbO = Pb_2PbO_4 \ (Pb_3O_4 \text{ və ya } 2PbO{\bullet}PbO_2)$$

Pb_2PbO_4 - qurğuşun ortoplümbata (narıncı-qırmızı rəngli maddə, surik) ortoplümbat turşusunun qurğuşun duzu kimi baxmaq olar:



Şək. 26. Pb_3O_4 quruluşu

Bu birləşmədə qurğuşun atomlarının oksidləşmə dərəcəsi müxtəlifdir və bunu qurğuşun ortoplümbatın duru nitrat turşusu ilə reaksiyası vasitəsilə sübut etmək olar:

$$Pb_2PbO_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$$

Turş mühitdə PbO_2 qüvvətli oksidləşdirici xassələr göstərir:

$$5PbO_2 + 2MnSO_4 + 3H_2SO_4 = 5PbSO_4 + 2HMnO_4 + 2H_2O$$

$$2KI + PbO_2 + 4HNO_3 = I_2 + 2KNO_3 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Bu elementlərin aşağı oksidləşmə dərəcəli oksidləri turşularla reaksiyaya girib duz əmələ gətirirlər. Bu da onların əsasi xarakterli olmalarını sübut edir:

$$EO + H_2SO_4 = ESO_4 + H_2O$$

Lakin, əmələ gələn duzlar sulu mühitdə təmamilə hidrolizə uğrayaraq, $E(OH)_2$ tipli hidroksidlər əmələ gətirirlər.

Germanium və onun analoqlarının bütün oksidləri suda pis həll olan maddələr olduğundan onların hidroksidləri ($E(OH)_4$, $E(OH)_2$. və ya $EO_2 \cdot nH_2O$, $EO \cdot nH_2O$) dolayı yol ilə alınır. Bu birləşmələr zəif germanium, qalay və qurğuşun turşularıdır. Bu hidroksidlər amfoter xarakterli maddələrdir və Ge-dan Pb-a getdikcə aşağı oksidləşmə dərəcəli birləşmələrdə əsasi, yuxarı oksidləşmə dərəcəli birləşmələrdə isə turşu xassələri güclənir. $E(OH)_2$ və $E(OH)_4$ birləşmələri qələvi məhlulları ilə $[E(OH)_4]^{2-}$ və $[E(OH)_6]^{2-}$ tipli hidroksokomplekslər və onlara uyğun gələn hidroksoduzlar əmələ gətirirlər:

$$SnO \cdot H_2O + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_4]$$

E(+2) hidroksokompleslərində koordinasiya ədədi -4, E(+4) hidroksidlərində isə 6-dır. Bərk halda hidroksoduzlara susuzlaşdırılmış metaformalar uyğun gəlir:

$$Me_2[E(OH)_6] \text{ -- } Me_2EO_3$$

$$Me_2[E(OH)_4] \text{ -- } Me_2EO_2$$

Germanit sə stannitlər qüvvətli reduksiyaedicidirlər:

$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2[Sn(OH)_4] = 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6]$$

Qurğuşun üçün +2 oksidləşmə dərəcəsi davamlı olduğundan plümbitlər üçün bu reaksiya xarakter deyil.

Ge və Sn maksimal oksidləşmə dərəcəli hidroksidləri sadə H_2EO_3 və ya H_4EO_4 formullarına uyğun gəlmir. Onlar dəyişkən tərkibli hidratlardır $EO_2 \cdot nH_2O$. Qalay turşuları üçün bu xüsusi ilə xarakterdir. Alınma üsulundan asılı olaraq bu turşular biri-birindən fərqlənir. $SnCl_4$ ilə ammoniyakın sulu məhlulunun qarşılıqlı təsiri nəticəsində heksohidroksoqalay α-turşusu əmələ gəlir:

$$SnCl_4 + 4NH_3 + 6H_2O = H_2[Sn(OH)_6] + 4NH_4Cl$$

Təzə çökdürülmüş qalay hidroksid (IV) α- qalay turşusu qatı xlorid turşusunda həll olaraq $SnCl_4$, qələvilərlə isə heksahidroksostannatlar $Na_2[Sn(OH)_6]$ əmələ gətirir. Stannatlar bərk halda $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ şəklində kristallaşır. Saxlanıldıqda gelə bənzər çöküntü olan a- qalay turşusu öz aktivlmyini itirir və artıq qatı xlorid turşusu və qələvilərlə reaksiyaya daxil olmur. Suyunu itirərək köhnəlmiş qalay hidroksid (IV) β- qalay turşusu adlanır. α- və β-qalay turşularının xassələrindəki fərq dehidratlaşma nəticəsində davamlı SnO_2 əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

Germanium yaramqrupu elementləri halogenlərlə birbaşa reaksiyaya girir. Bu zaman $GeHal_4$, $SnHal_4$ və $PbHal_2$ alınır. $GeHal_2$, $SnHal_2$ və $PbHal_4$ ($PbBr_4$ və PbI_4 müstəsna olmaqla) dolayı üsüllar ilə sintez edilir. Germaniumun dihalogenidləri davamsız maddələr olub asanlıqla disproporsionlaşırlar:

$$2GeHal_2 = Ge + GeHal_4$$

Qalayın dihalogenidləri nisbətən daha davamlı birləşmələrdir. $PbHal_2$ tipli birləşmələr davamlı olub, reduksiyaedici xassələrə malik deyil. $EHal_2$ tipli birləşmələr kompleks anionlar əmələ gətirərlər $[EHal_4]^{2-}$. Germanium və qalayın dihalogenidləri qüvvətli reduksiyaedicilərdir:

$$SnCl_2 + HgCl_2 + 2HCl = Hg + H_2[SnCl_6].$$

Tetraxloridlər ECl_4 uçucu birləşmələrdir. Suda onlar hidrolizə uğrayırlar:

$$SnCl_4\ 4H_2O = H_4SnO_4 + 4HCl$$

ECl_4 əsasi halogenidlərlə reaksiyaya daxil olaraq kompleks halogenidlər əmələ gətirirlər:

$$2KF + EF_4 = K_2[EF_6]$$

ECl_4 xlorid turşusu ilə kompleks anion $[ECl_6]^{2-}$ əmələ gətirir. Germanium, qalay və qurğuşunun tetrahalogenidləri turşu xassələrinə malikdirlər və burada halogen atomları metallar ilə kovalent əlaqə vasitəsilə birləşir.

ES_2 tipli sulfidlər germanium və qalay üçün xarakterdir. GeS_2 ağ, SnS_2 isə sarı-qızılı rəngli suda və duru turşularda həll olmayan maddələrdir. Disulfidlər, Ge və Sn (IV) xloridlərinə hidrogen sulfidilə təsir etməklə alırlar:

$$SnCl_4 + 2H_2S = SnS_2 + 4HCl$$

Disulfidlər turşu xassəli maddlərdir. Onlara uyğun gələn tioturşular - H_2GeS_3 və H_2SnS_3 mövcuddur. Tioturşular davamsız maddələr olduqlarından onlar disulfid aə hidrogensulfidə parçalanırlar. Tioturşulardan fərqli olaraq tiogermanatlar və tiostannatlar davamlı maddələrdir və disulfidlərlə əsasi sulfidlərin qarşılıqlı təsirindən alınırlar:

$$ES_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2ES_3$$

Germanium yarımqrupu elementlərinin ES tipli sulfidləri amfoter xassəlidirlər. PbS üçün əsasi, SnS və GeS üçün isə zəif turşu xassələri daha xarakterdir. Germanium və qalay sulfidləri ammonium disulfidlə ES_2 -yə qədər oksidləşirlər. Sonradan ES_2 ammonium sulfiddə həll olaraq tiostannatlar və tiogermanatlar əmələ gətirirlər:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = SnS_2 + (NH_4)_2S$$

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$

SnS ilə PbS biri-birindən ayrılması bu reaksiyalara əsaslanır.

Germanium yarımqrupu elementlərinin monoxalkogenidləri yarımkeçirici təbiətli maddələrdir. Bu da birləşmələrdəki əlaqələrin

kovalent təbiətli olması ilə izah olunur. Dixalkogenidlər yalnız bir tərəfdən Ge və Sn, digər tərəfdən isə S və Se üçün məlumdur. Adi şəraitdə bütün xalkogenidlər havanın oksigeninə və suya qarşı davamlıdırlar. EX tipli xalkogenidlər qatı oksidləşdirici olmayan turşulurda həll olurlar:

$$EX + 2HCl = ECl_2 + H_2X$$

Qeyd etmək lazımdır ki, bu zaman Sn və Pb məhlulda asidokompleksləri $[ECl_4]^{2-}$ əmələ gətirilər.

Germanium yarım qrupu elementlərinin hamısı pniktogenlərin hər biri ilə birləşmə əmələ gətirmir. Belə ki Pb VA qrup elementlərinin heç biri ilə birəşməsi yoxdur. Eyni zamanda Sb və Bi da germanium və onun analoqları ilə birləşmələr əmələ gətirmir. Yalnız germaniumun nitridi məlumdur:

$$3Ge + 4NH_3 = Ge_3N_4 + 6H_2$$

Bu reaksiya nəticəsində aralıq məhsul kimi germaniumun imidləri $Ge(NH)_2$ və GeNH əmələ gəlir. Germanium və qalayın GeP, Sn_3P_4, Sn_4P_3, GeAs, $GeAs_2$, Sn_4As_3, Sn_3As_4 tipli pniktogenidləri məlumdur.

Ge və Sn üçün oekigenli turşuların duzları (əsasən də yüksək oksidləşmə dərəcəsində) az xarakterdir. Qurğuşun isə +2 oksidləşmə dərəcəsində müxtəlif duzlar əmələ gətirir.

Ge(IV) duzları az davamlı maddələr olub, suda hidroliz etdikləri üçün onları dolayı üsul ilə alırlar. $Ge(SO_4)_2$ almaq üçün germanium tetraxloridə 160°C temperaturda SO_3 ilə təsir edirlər:

$$GeCl_4 + SO_3 = Ge(SO_4)_2 + SO_2Cl_2$$

Bu duzun hidrolizi nəticəsində alınan hidratlaşmış germanium oksidi (IV) çöküntüsünə $GeO_2 \cdot nH_2O$ qələvilərlə təsir etdikdə germanatlar alınır. $GeSO_4$ məlum deyil.

$SnSO_4$ və $Sn(SO_4)_2$, qalaya duru və qatı H_2SO_4 ilə təsirindən alınır:

$$Sn + H_2SO_4(duru) = SnSO_4 + H_2 \text{ (soyuqda)}$$

$$Sn + 4H_2SO_{4(qatı)} = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O \text{ (qızdırıldıqda)}$$

$PbSO_4$ ağ rəngli, suda pis həll olan kristal tozdur, duzlara xas olan bütün üsullar ilə alınır. $Pb(SO_4)_2$ az davamlı maddə olduğundan onu yalnız sərt şəraitdə ($PbSO_4$-ın sulfat turşusu məhlulunda elektrolitik oksidləşməsi - Pb akkumulyatorunun dolması) almaq olur:

$$PbSO_4 - 2e^- + SO_4^{2-} = Pb(SO_4)_2$$

Bu birləşmə çox davamsız olduğundan asanlıqla hidroliz edir:

$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4$$

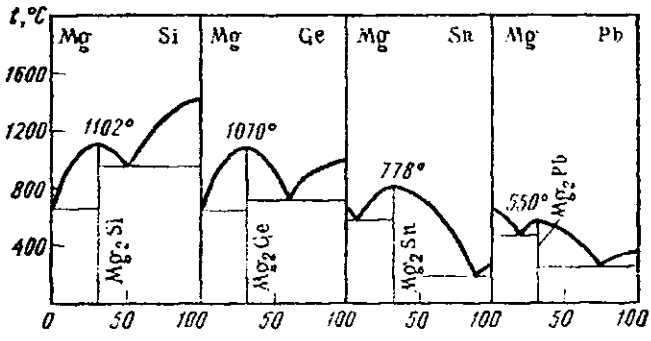
Qurğuşunun mühüm duzlarından biri də plümbum asetatdır. Suda yaxşı həll olan bu duz aşağıdakı kimi alınır:

$$Pb + 2CH_3COOH + 1/2O_2 = Pb(CH_3COO)_2 + H_2O$$

$$PbO + 2CH_3COOH = Pb(CH_3COO)_2 + H_2O$$

Ge→Sn→Pb sırasında elementlərin metallıq xassələri gücləndiyindən, Pb(+2) daha çox və davamlı duzlar əmələ gətirir.

Metallokimyası. Göstərilən sırada metallıq xassələrinin güclənməsi həmin elementlərin özlərini metallara qarşı münasibətində də göstərir. Bütün sp-elementlərində olduğu kimi germanirmanium yarımqrupu elementlərinin də atom radiusları nisbətən böyük olub, germaniumdan qurğuşuna getdikcə xeyli artır. Bundan əlavə qalay və qurğuşun nisbətən aşağı ərimə və qaynama temperaturları ilə xarakte-



Şək. 27. Mg-Si, Mg-Ge, Mg-Cu, və Mg-Pb sistemlərinin hal diaqramları

rizə olunurlar. Onlar bərk halda digər metallar çün pis həlledici olub, özləri də başqa komponentlərdə pis həll olurlar. Bu metallar elektromənfiliyi kiçik olan metallar ilə intermetallik intermetallik birləşmələr verirlər. Belə ki, germanium yarımqrupu elementləri silisium kimi, maqnezium ilə germanid, stannid və plümbid adlanan Mg_2E tərkibli birləşmələr əmələ gətirir (şək. 27).

Cədvəl 10

	Mg_2Si	Mg_2Ge	Mg_2Sn	Mg_2Pb
$t_{ər}$,°C	1102	1070	778	550
ΔH^0_{298}, kC/mol	-27,1	-25,8	-24,7	-17,4
ΔE,ev	0,76-0,82	0,68-0,73	0,30-0,34	metal

$Mg_2Si \rightarrow Mg_2Ge \rightarrow Mg_2Sn \rightarrow Mg_2Pb$ sırasında metal əlaqəsinin payı artdıqca maddələrin ərimə temperaturu, əmələgəlmə istiliyi və qadağan zonasının eni azalır, metal tipli birləşmələrin yaranma imkanları artır (cədvəl 10).

Qalay və qurğuşunun s-elementləri ilə əmələ gətirdikləri birləşmələr (Na_2Sn, NaSn, $NaSn_2$) tipik metallik birləşmələrdir. Qeyd etmək lazımdır ki, əmələ gələn binar sistemlər, formal valent qay-

dalarına uyğun gəlməyən bir neçə birləşmədən ibarət olur. Bu birləşmələr içərisində yalnız qələvi və qələvi-torpaq elementlərinin germanidləri yaramkeçirici xassələrə malik olurlar.

Germanium yarımqrupu elementlərinin hamısı üçün d-elementləri ilə çoxlu sayda müxtəlif tərkibli birləşmələr əmələ gətirmək xarakterdir. Metallid tipli bu birləşmələrinin müxtəlifliyi qermanium yarımqrupu elementlərinin xassələrindən yox, d-elementlərinin metallokimyəvi imkanları ilə izah edilir.

Germanium yarımqrupu elementləri üçün bərk məhlulların əmələ gəlməsi xarakter deyil. Yalnız germanium dövri sistemdə qonşusu və analoqu olan silisiumla bərk məhlullar əmələ gətirir. Bu da onların kristallokimyəvi quruluşlarının və həmin elementlərin əmələ gətirdikləri bəsit maddə kristallarındakı kimyəvi əlaqələrin xarakterindən irəli gəlir.

Geqmanium yarımqrupu elementləri öz aralarında evtektik qarışıqlar əmələ gətirirlər. Germanium və onun analoqlarının geniş tətbiq sahəsinə malik olan evtektik xəlitələri (Sn-Bi, Sn-Cd, Pb-Sn, Pb-Sb, Pb-Bi və s.) məlumdur:

- tipoqrafiya - 84-62% Pb, 4-8% Sn, 10-25%Sb, 2-4%As;

- podşipnik - 80-60% Pb və ya Sn, qalanı Sb və Cu;

- asanəriyən - 80-60% Pb, 17-40% Sn 2,5% Sb.

Tətbiqi. Germanium müasir texnikada tətbiq edilən əsas yarımkeçirici materiallardan biridir. 1948 -ci ildə ilk yarımkeçirici triod - tranzistor məhz xüsusi təmizliyə malik germanium monokristalından hazırlanmışdır. Bu an yarımkeçirici elektronikanın inkişaf nöqtəsi kimi elektronika tarixinə daxil edilmişdir. Elm və texnika sahəsindəki bu çevriliş fizika, bərk maddələr , yüksək təmizliyə malik maddələr kimyasının inkişafına xüsusi təkan vermişdir. Halhazırda germanium, dövri sistemin ən dolğun öyrənilmiş elementlərindən biridir.

Germanium daxil edən ərintilərin əksəriyyəti bir sıra qiymətli xassələrə malikdirlər. Belə ki, germaniumun qızıl ilə olan ərintiləri (Ge-un miqdarı 8%-dən çox) ərimiş halda az özlü olub, kristallaşanda həcmini genişləndirmək xassəsinə malikdirlər. Belə ərintilərdən dəqiq ölçülərə malik olan detalların hazırlanmasında istifadə etmək çox əlverişlidir. Müxtəlif ərintilərin germanium ilə leqirləşdirilməsi onların korroziyaya davamlılığını yüksəldir.

Qalayın mislə xəlitələri (bürünc) insanlara hələ qədim zamanlardan məlumdur. Müasir dövrdə də bu xəlitələr öz aktuallığını itirməmişlər. Qalaylı bürünclər hal-hazırda müxtəlif maşın hissələrinin hazırlanmasında geniş tətbiq edilirlər. Qalay və qurğuşundan ibarət olan evtektik ərinti asanəriyən pripoy kimi geniş tətbiq sahəsinə malikdir.

Qurğuşunun əsas hissəsi qurğuşun akkumulyətorlarının hazırlanmasını sərf olunur. Onun əsas tətbiq sahələrindən biri rentgen, γ-şüalanma, α- və β -hissəciklərindən mühafizədir.

Əgər fosforda azotdan fərqli olaraq 3d səviyyəsi meydana gəlirdisə arsen yarımqrupu elementlərində boş nd səviyyəsindən əlavə olaraq, tamamlanmış (n-1)d , bismutda isə (n-2)f səviyyəsi də əlavə olunur. Dolmuş (n-1)d və (n-2)f səviyyələrinin yaranması As yarımqrupu elementlərinin spesifik xüsusiyyətlərini səciyyələndirir. Arsen yarımqrupu elementlərinin elektron quruluşu aşağıdakı kimidir:

As -$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$ Sb - $[Kr]4d^{10}5s^25p^3$ B- $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$

As, Sb, Bi elektron analoqları olmaları ilə bərabər, onlar birbirindən xassələrinə görə fərqlənirlər. Belə ki, daxili d- və f - səviyyəsinin olması xarici elektronları ekranlaşdırır və As→Sb→Bi sırasında ikinci dövrülük özünü göstərir. Bu səbəbdən də stibiumda (+5) halı stabil, arsen və bismutda isə qeyri-stabildir. N→P→As→Sb→Bi sırasında atom radiusları monoton artır, elektromənfilik birləşmələrində azalır. İlk üç ionlaşma potensialının azalması bismutda (+3) oksidləşmə dərəcəsinin daha stabil olmasına səbəb olur. Bi üçün (+5) halı çox davamsızdır. Bu onunla izah olunur ki, bismutda $6s^2$ elektronları iki qat $4f^{14}$ və $5d^{10}$ orbitalının ekranı altına nüfuz edir və nəticədə özünü təsirsiz elektron cütü kimi aparır. As→Sb→Bi sırasında mənfi oksidləşmə dərəcəsinin stabilliyi azalır və demək olar ki, bismutun mənfi oksidləşmə dərəcəli birləşmələri mövcud deyil. Elə buna görə də Bi metal, As və Sb isə metalloidlər sırasına daxil edilir. Bu elementlərin birləşmələri amfoter xassələrə malikdirlər. Arsen yarımqrupu elementlərinin bəzi xassələri 11 saylı cədvəldə verilmişdir.

Təbii birləşmələri. Arsen - realqar As_4S_4 (As_2S_2) və auripiqment As_2S_3 şəklində qədimdən məlumdur. Sərbəst As 1250-ci ildə Böyük Avqust Maqnus tərəfindən xarakterizə olunmuşdur. As təbiətdə sərbəst

Cədvəl 11

Arsen yarımqrupu elementlərinin bəzi xassələri

	As	Sb	Bi
Yer qabığında miqdarı (% kütlə payı)	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Atom radiusu, nm	0,121	0,141	0,146
$I_1+I_2+I_3$,V	58,0	52,3	52,0
$I_1+I_2+I_3+I_4+I_5$,V	171,0	158,4	153,0
NEM	2,0	1,9	1,8
Ərimə temperaturu, °C	817	630,5	271,4
Qaynama temperaturu°C	615	1634	1552
Sıxlıq, q/sm³	5,72	6,7	9,8
$E^0(E^{3-}_{(inəb)}/E)$,V	0,3	0,24	0,2

şəkildə çox az rast galir, əsasən sulfidli birləşmələr şəklində tapılır: qranopirit mis-nikel As kolçedanı, arsenopirit FeAsS, realqar As_4S_4 (qırmızı), auripiqment As_2S_3 (sarı), NiAs nikelin.

Alınması. Arseni arsenopiritin termiki parçalanmasından,

$$FeAsS = FeS+As$$

havasız şəraitdə, Marş reaksiyası üzrə arsinin parçalanmasından:

$$2AsH_3 = 2As + 3H_2$$

arsen sulfidlərinin oksidləşməsi nəticəsində alınan oksidlərin karbotermik üsul ilə reduksiyasından alırlar.

Arsenin sarı, boz və qara modifikasiyaları vardır. Qeyri-metal xassəli sarı arsen, As_4 molekullarından ibarət olur və arsen buxarlarının kəskin surətdə soyudulması nəticəsində alınır. Ağ fosforla izomorf

olan sarı arsen, mum kimi yumşaq, kubik kristal qəfəsli, davamsız maddədir. Fiziki xassələrinə görə qeyri-metaldır. Karbon sulfiddə həll olur. Arsenin sarı modifikasiyası azacıq qızdırıldıqda, yaxud işığın təsirindən boz modifikasiyaya çevrilir.

Boz arsen – kövrək, gümüşü-ağ rəngli, metallik parıltıya malik laylı romboedrik kristal qəfəsli (α - modifikasiya) maddədir. Bu quruluşda lay daxilində hər bir atom üç qonşu atom (k.ə.3) və eyni zamanda yanaşı layın digər üç qonşu atomu ilə əhatə olunur. Fiziki xassələrinə görə metaldır. Havada qızdırdıqda As_2O_3 əmələ gətirir. Oksidləşdikdə sarımsaq iyi verir.

Qara arsen – şüşəvari amorf maddədir, çox bərk və kövrəkdir, fiziki xassələrinə görə qeyri-metaldır, "arsen güzgüsü" – qara arsendir. As – yüksək temperaturda metal və qeri-metallarla reaksiyaya girir.

Arsen metalların gərginlik sırasında hidrogendən sonra yerləşir və buna görə də o, oksidləşdirici olmayan turşularla reaksiyaya daxil olmur. Onu məhlula keçirmək üçün arsenə qatı sulfat və nitrat turşuları ilə təsir edirlər:

$$2As + 3H_2SO_{4\,(qatı)} = 2H_3AsO_3 + 3SO_2$$

$$As + 5HNO_3 = H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

Arsen qatı qələvi məhlulları ilə reaksiyaya daxil olmur. Lakin onu oksidləşdiricilərin iştirakı ilə qələvilərlə əritdikdə arsenatlar əmələ gəlir:

$$4As + 12NaOH + 5O_2 = 4Na_3AsO_4 + 6H_2O$$

Stibium, Sb_2S_3 şəklində qədimdən məlumdur. Bu elementi XV əsrdə monax Vasili Valentin almışdır. Sürmə adı türkcədən götürülmüşdür.

Təbiətdə, stibnit (antimonit, sürmə parıltısı) Sb_2S_3, valentinit - Sb_2O_3 mineralları şəklində məlumdur.

Alınması: Stibium, Sb_2S_3 dəmir, Sb_2O_3 karbotermik üsul ilə reduksiyasından alırlar.

$$Sb_2S_3 + 3Fe = 2Sb + FeS$$

$$Sb_2O_3 + 3C = 2Sb + 3CO$$

Stibiumun üç allotropik modifikasiyası mövcuddur: qeyri metallik sarı sürmə davamsızdır, artıq 50^0 C temperaturda adi boz metallik modifikasiyaya çevrilir, qara sürmə partlayıcı xassələrə malikdir. Qara modifikasiya sarı stibium buxarlarını kəskin soyutduqda alınır, amorfdur, reaksiyaya girmə qabiliyyəti güclüdür, qızdırdıqda metallik stibium alınır. Partlayıcı Sb (sürmə) – elektrolitik yolla alınır, şüşəvari amorf maddədir. Sürtdükdə metallik hala keçir və bu keçid güclü qızma və partlayışla nəticələnir.

Sarı Sb – davamsız maddədir. Mayeləşdirilmiş SbH_3 üzərindən hava buraxmaqla alırlar. Alınmış stibium, tərkibində hidrogen olan yüksək molekullu maddədir.

Stibium arsen kimi duru oksidləşdirici olmayan turşularda həll olmur, lakin oksidləşdirici turşularla reaksiyaya daxil olaraq , β-stibat turşusunu $HSbO_3$ ($Sb_2O_3 \cdot nH_2O$) əmələ gətirir:

$$3Sb + 5HNO_3 = 3HSbO_3 + 5NO + H_2O$$

Bismut – Bi_2S_3 bismutin, bismit Bi_2O_3 mineralları şəklində tapılır. Alınması bismutun oksid və sulfidlərinin reduksiyasına əsaslanır:

$$Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + CO;$$

$$Bi_2S_3 + 3Fe = 2Bi + 3FeS$$

Bismut duru nitrat turşusu ilə özünü metal kimi apararaq, bismut nitrat əmələ gətirir:

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Qatı nitrat turşusu bismut ilə qarşılıqlı təsir zamanı davamlı oksid təbəqəsi əmələ gətirir, bu isə onun səthinin passivləşməsinə səbəb olur.

Bismut üçün polimorf modifikasiyalar məlum deyil. Bismutdan asan əriyən xəlitələrin istehsalında istifadə edirlər, məsələn, Vud ərintisi $t_{ər}$ = 70°C; 50 küt% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd.

Birləşmələri. Arsen, stiblum və bismut (-3) oksidləşmə dərəcəli birləşmələr əmələ gətirir. Arsenid, stibid və bismutidlər adlanan bu birləşmələr yalnız I və II qrupun s-elementlərinin törəmələridir (K_3E, Mg_3E_2 və s.). Digər metalların As, Sb və Bi ilə əmələ gətirdikləri birləşmələr əksər hallarda metal tiplidirlər. p-Elementlərin və sink yarımqrupu elementlərinin arsenid və stibidləri yarımkeçiricilərdir. Arsenid, stibid və bismutidlərin böyük hissəsi turşuların təsirindən parçalanır.

As→Sb→Bi sırasında elementlərin metallıq xassələrinin güclənməsi, onların hidrogenli birləşmələrində (H_3E) özünü daha aydın göstərir. N→P→As→Sb→Bi sırasında elektron buludlarının ölçüləri böyüdükçə H-E əlaqəsinin polyarlığı və davamlılığı azalır, s^2 elektronlarının hibridləşmədə rolu zəifləyir <HEH bücağı 90°-yə yaxınlaşır və bunların hamısı molekulların dipol momentinin kiçilməsinə səbəb olur.

$H_3As→H_3Sb→BiH_3$ sırasında molekul kütləsi artıqca ərimə və qaynama temperaturları artır. Adi şəraitdə arsin (H_3As), stibin (H_3Sb) və bismutin (BiH_3) kəskin iyli qazlardır. Qızdırıldıqda onlar asanlıqla parçalanaraq, qabın divarlarında parlaq qara çöküntü əmələ gətirirlər (As, Sb, Bi). BiH_3 davamsız maddə olduğundan az öyrənilmişdir. Bu birləşmələrin hamısı qüvvətli reduksiyaedicidirlər. EH_3 tipli birləşmələri almaq üçün arsenid, stibid və bismutidlərə turşularla təsir edirlər.

$$Ca_3E_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2H_3E$$

Onları, eyni zamanda bu elementlərin oksigenli birləşmələrinə turş mühitdə Zn ilə təsir etdikdə də almaq olar

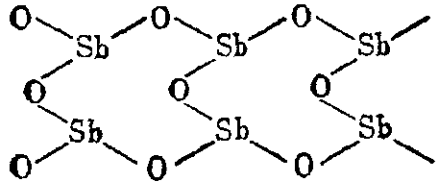
$$As_2O_3 + 6Zn + 12HCl = 2H_3As + 6ZnCl_2 + 3H_2O$$

$$H_3As = As + H_2$$

Marş reksiyası adlanan bu reaksiya ilə arseni təyin edirlər. Arsin zəhərli maddədir

Arsen və onun analoqları +3 oksidləşmə dərəcəli birləşmələr əmələ gətirirlər. Belə birləşmələr sırasına halogenidlər $EHal_3$, oksidlər E_2O_3 sulfidlər E_2S_3 daxildir. E^{+3}-ün binar birləşmələri amfoter xarakterlidir. $As^{+3} \rightarrow Sb^{+3} \rightarrow Bi^{+3}$ sırasında onların turşu xassələri zəifləyir, əsasi xassələri isə güclənir.

$As_2O_3 \rightarrow Bi_2O_3$ sırasında oksidlərin quruluşu əsaslı surətdə dəyişir. As_2O_3 və Sb_2O_3 aşağı temperaturlu modifikasiyalarının quruluşu P_2O_3 kimi olub, E_4O_6 molekullarından təşkil olunmuş molekulyar quruluşa malikdir. Sb_2O_3 yüksək temperaturlu modifikasiyası SbO_3 piramidalarından təşkil olunmuş polimer zəncirdir:



Bi_2O_3-nin kristal qəfəsində bismutun koordinasiya ədədi 6, oksigenin koordinasiya ədədi isə 4-dir. Bu oksidlərin quruluşundakı fərq onların xassələrində özünü göstərir.

E_2O_3 bəsit maddələrin qarşılıqlı təsirindən alınır. Stibium oksidini (III) stibiumun duru nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən, Bi_2O_3 isə $Bi(NO_3)_3$ termiki parçalanmasından da almaq olar.

As_2O_3 asenit turşusunun anhidridi (ağ arsen) turşu oksididir, su və qələvilərdə həll olur. Fosfor oksidindən (III) fərqli olaraq hidrogenhalgenid turşuları ilə reaksiyaya girir :

$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$

$As_2O_3 + 8HCl = 2HAsCl_4 + 3H_2O$

$As_2O_3 + 6NaOH_{\text{ərinti}} = Na_3AsO_3(NaAsO_2) + 3H_2O$

Sonuncu reaksiya zamanı Na_3AsO_3 natrium orto-arsenit, $NaAsO_2$ natrium meta- arsenit duzları əmələ gəlir.

Sb_2O_3 suda həll olmur, qələvilərlə və xlorid turşusu ilə reaksiyaya girir.

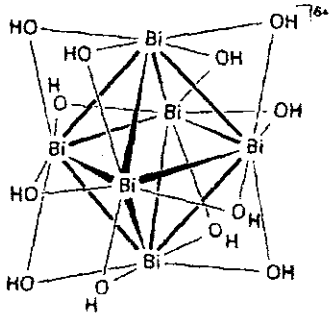
$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O$

Qələvi məhlulları ilə qarşılıqlı təsir zamanı As_2O_3 və Sb_2O_3 hidroksoarsenitlər və hidroksostibitlər əmələ gətirirlər.

$E_2O_3 + NaOH + H_2O = Na[E(OH)_4]$

Bi_2O_3 suda həll olmur, qələvilərlə demək olar ki, reaksiyaya girmir. Turşularla müxtəlif duzlar əmələ gətirir.

$As(OH)_3$ və $Sb(OH)_3$ amfoter xassəlidirlər. $As(OH)_3$ daha çox turşu $Sb(OH)_3$ əsasi xassələrə malikdir. $As(OH)_3$ sərbəst halda mövcud olmur, məhlulda özünü zəif turşu (H_3AsO_3 arsenit turşusu) kimi aparır.



$[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$

$Sb(OH)_3$ və $Bi(OH)_3$ suda həll olmayan $E_2O_3 \cdot nH_2O$ tərkibli ağ çöküntülərdir. Turş mühitdə Bi(III) ionu $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ kimi hidrokso kompleks əmələ gətirir. Bu kompleks kation, biri-biri ilə OH- qrupları ilə bağlanmış Bi atomlarından təşkil olunub.

Bu birləşmələr Sb^{+3} və Bi^{+3}-ün kation təbiətli törəmələrinə qələvilərin

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3 + NaNO_3$$

və anion tipli törəmələrinə turşuların təsirindən alınır:

$$Na[Sb(OH)_4] + HCl = NaCl + Sb(OH)_3 + H_2O$$

$Sb_2O_3 \cdot nH_2O$ asanlıqla suyunu itirərək Sb_2O_3 çevrilir. $Bi(OH)_3$ sərbəst halda mövcuddur.

E_2O_3 və $E(OH)_3$ qələvilərlə əridildikdə $M^{+1}EO_2$ tərkibli meta-arsenitlər və meta-stibitlər (meta-antimonitlər) əmələ gətirir.

$M^{+2}(EO_2)_2$ tipli meta-stibitləri (M = Mg, Zn, Fe, Co, Ni) qarışıq oksidlərə aid edilirlər.

Arsen yarımqrupu elementləri bütün xalkoqenlərlə E_2X_3 tipli birləşmələr, əmələ gətirir. Bu birləşmələr yarımkeçiricilərdir.

As_2S_3 sarı, Sb_2S_3 narıncı, Bi_2S_3 isə tünd-boz rəngli suda həll olmayan bərk maddələrdir. As_2S_3 (As_4S_6) quruluşu As_2O_3 ilə analojidir. Sb_2S_3, Bi_2S_3 isə polimer maddələrdir.

Sulfidlər bəsit maddələrin birbaşa və yaxud bu elementlərin həll olan duzlarının turş mühitdə hidrogen sulfidlə qarşılıqlı təsirindən alırlar:

$$2E + 3S = E_2S_3$$

$$2Na[As(OH)_4] + 3H_2S + 2HCl = 2NaCl + As_2S_3 + 8H_2O$$

$$2Bi(NO_3)_3 + 3H_2S = Bi_2S_3 + 6HNO_3$$

As_2S_3, Sb_2S_3 əsasən turşu xassəli maddələr olduğundan əsasi sulfidlərlə reaksiyaya daxil olaraq sulfidoarsenitlər və sulfidoantimonitlər əmələ gətirirlər (MES_2; M_3ES_3)

$$E_2S_3 + (NH_4)_2S = 2NH_4ES_2$$

Tioarsenit və tioantimonitlər bərk halda davamlı maddələrdir. Onlara uyğun gələn tioturşular isə davamsız oldüqları üçün, alındıqları anda parçalanırlar.

$2NH_4AsS_2 + 2HCl = 2HAsS_2 + 2NH_4Cl$

$2HAsS_2 = As_2S_3 + H_2S$

Bi_2S_3 turşu xassələrinə malik deyil. Lakin əsasi sulfidlərlə əridildikdə reaksiyaya daxil olur. Arsen yarımqrupu elementlərinin sulfidlərinin əmələ gəlmə istiliklərinin və izobar potensiallarının qiymətləri kiçik olduğundan, onlar asanlıqla qüvvətli oksidləşdiricilərlə reaksiyaya girirlər.

$2 As_2S_3 + 9O_2 = 2 As_2O_3 + 6SO_2$

$2Sb_2S_3 + 9Cl_2 = 4SbCl_3 + 3S_2Cl_2$

E_2S_3 hava, su, duru turşularla reaksiyaya daxil olmur. Sb_2S_3 və Bi_2S_3 qatı xlorid turşusunda həll olurlar:

$Sb_2S_3 + 8HCl = 2HSbCl_4 + 3H_2S$

As_2S_3 nitrat turşusunda həll olaraq arsenat turşusu əmələ gətirir

$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$

Amfoter xassəli Sb_2S_3 qələvilərlə əridildikdə antimonit və tioantimonit əmələ gətirir:

$Sb_2S_3 + 6NaOH = Na_3SbO_3 + Na_3SbS_3 + 3H_2O$

Arsen yarımqrupu elementlərinin halogenlərlə trihalogenidləri mövcuddur. Bu birləşmələr bəsit maddələrin qarşılıqlı təsirindən (halogen çatışmamazlığı şəraitində) alınır.

$AsHal_3$ turşu xassəli maddə olduğu halda $SbHal_3$ və $BiHal_3$ həm halogenanhidrid və həm də duz kimi özlərin aparırlar.

Bu birləşmələrdə bağlayıcı olmayan elektron cütü hibridləşmədə zəif iştirak etdiyindən, molekulların donor xassələri çox zəifdir. Əksinə boş d-orbitallarının mövcudluğu bu birləşmələrin akseptor xassələrini gücləndirir və buna görə də $EHal_3$ tipli birləşmələr (BiF_3 – dən başqa) su molekullarını özlərinə birləşdirərək asanlıqla hidrolizə uğrayırlar.

$AsHal_3$ hidrolizə uğradıqda turşular əmələ gəlir

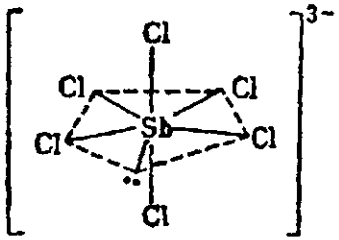
$$AsCl_3 + 6H_2O = H[As(OH)_4] + 3HCl$$

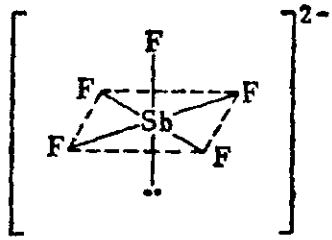
Lakin $PHal_3$ fərqli olaraq, $AsHal_3$ üçün hidroliz prosesi dönərdir.

Sb(III) və Bi(III) halogenidlərinin hidrolizi zamanı oksohalogenidlər əmələ gəlir

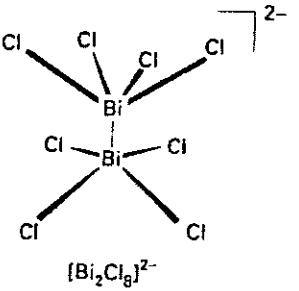
$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl$$

Trihalogenidlərin elektron-akseptor xassələri əsasi halognidlərlə qarşılıqlı təsirdə də özünü aydın göstərir. Bu zaman $M^+_3[EHal_6]$ və $M^+_2[EHal_5]$ tipli birləşmələr əmələ gəlir. $[EHal_6]^{3-}$ kompleks ionunda mərkəzi atomun quruluşu sp^3d^2f, $[EHal_5]_2$ isə sp^3d^2 hibrid vəziyyətinə uyğun gəlir. $[SbCl_6]^{3-}$ və $[SbF_5]^{2-}$ ionunun quruluşu aşağıdakı kimidir.





Bi(III) əmələ gətirdiyi $[Bi_2\ C_{18}]^{2-}$ kompleks anionunun qurulu.u a.a];dak; kimidir:



$[Bi_2Cl_8]^{2-}$

Sb(III) və Bi(III), EOHal tipli, adi şəraitdə suda pis həll olan bərk maddələr - oksohalogenidlər əmələ gətirirlər.

As→Sb→Bi sırasında qeyri-metallıq xassələrinin zəifləməsi bu elementlərin əmələ gətirdiyi duzabənzər maddələrin və duzların davamlılığında da özünü göstərir. Belə ki, As(III)-ün bu tipli birləşmələri davamsızdır və sərbəst halda mövcud deyil. Sb(III) üçün $SbCl_3$, $Sb_2(SO_4)_3$, $Sb(NO_3)_3$ və bir sıra başqa birləşmələr məlumdur. Lakin bu maddələr suda dərhal hidrolizə uğrayırlar. Özünün davamlılığı ilə Sb(III)-ün kompleks birləşmələri seçilir. Belə birləşmələr sırasına I qrupun s-elementlərinin sulfostibitləri daxil olur $M^{+1}[Sb(SO_4)_2]$.

Bi(III) müxtəlif davamlı duzları mövcuddur. Bu duzlar hidrolizə uğrayaraq oksoduzlar əmələ gətirir:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O = BiONO_3 + 2HNO_3$$

Eyni zamanda onlar, Sb(III) üçün olduğu kimi, I qrupun s-elemetləri ilə kompleks birləşmələr verirlər:

$$NaNO_3 + Bi(NO_3)_3 = Na[Bi(NO_3)_4]$$

As(III)-ün birləşmələri asanlıqla oksidləşirlər:

$$As_2S_3 + 2(NH_4)_2S_2 = As_2S_5 + 2(NH_4)_2S$$

$$As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O = 6H_3AsO_4 + 4NO$$

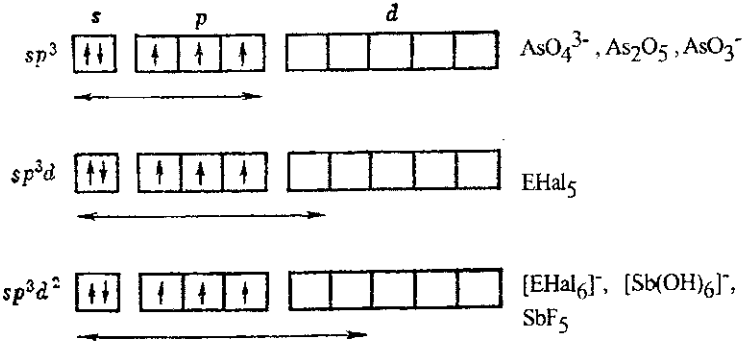
Sb(III) birləşmələrinin reduksiyaedici xassələri daha zəif olduğundan, As(III) nisbətən cətin oksidəşir. Lakin ammonium persulfid Sb_2S_3

oksidləşləşdirir. As(III)-dən, Bi(III)-a getdikcə reduksiyaedici xassələrin zəifləməsi nəticəsində, bismutun (+3) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri yalnız qələvi mühitdə qüvvətli oksidləşdiricilərin təsiri altında oksidləşir:

$$BiCl_3 + Cl_2 + 6KOH = KBO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

$$2Na_2O_2 + Bi_2O_3 = 2NaBiO_3 + Na_2O$$

Arsen, stibium və bismutun (+5) oksidləşmə dərəcəli birləşmələrində bu elementlər sp^3, sp^3d - və sp^3d^2 - hidrid vəziyyətində mövcud olurlar.



As(V) → Sb(V) → Bi(V) sırasında birləşmələrin davamğlılığı azalır. Bismutun (+5) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri davamsızdır.

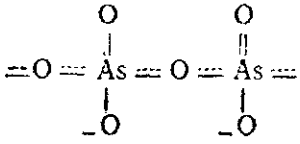
E_2O_5 tipli oksidlər adi şəraitdə bərk maddələrdir. As_2O_5 arsenat anhidridi quruluş və xassələrinə görə P_2O_5 oxşayır. As_2O_5 suda həll olaraq arsenat turşusu əmələ gətirir:

$$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$$

Sb_2O_5 suda pis həll olan sarı rəngli bərk maddədir. Qələvi məhlullarında həll olur:

$$Sb_2O_5 + 2NaOH + 5H_2O = 2Na[Sb(OH)_6]$$

As_2O_5, Sb_2O_5 qələvilərlə əridildikdə oksoarsenatlar və oksoantimonatlar əmələ gətirirlər. Oksoarsenatlar quruluşuna görə oksofosfatlara bənzəyir. Bu birləmələrdə arsen atomunun hidrid vəziyyəti sp^3 uyğun gəlir.



Oksoantimonatlar üçün $M^{+1}SbO_3$, $M^{+3}SbO_4$, $M_2^{+2}Sb_2O_7$, oktaedrik quruluş xarakterdir. Burada SbO_6 quruluş vahidində stibiumun hidrid vəziyyəti sp^3d^2 uyğundur. Oksobismutatların tərkibi $M^{+1}BiO_3$ kimdir. As(V) birləşmələrindən, H_3AsO_4 - ortoarsenat turuşusu sərbəst halda bərk maddədir. Bu turşu As_2O_3- ün nitrat turşusu ilə oksidləşməsindən alınır. Arsenat turşusu zəif turşudur.

Stibiumun turşuları $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ tipli qeyri-müəyyən tərkibli çöküntüdür. Bismutun turşuları sərbəst halda mövcud deyil. H_3AsO_4 zəif oksidləşdiricidir.

$$2H_3AsO_4 + 2HI = 2H_3AsO_3 + I_2 + 2H_2O$$

BiO_3^- turş mühitdə Mn^{+2}-ni Mn^{+7} qədər oksidləşdirir

$$2Mn^{+2} + 5BiO_3^- + 14H^+ = 5Bi^{+3} + 2MnO_4^- + 7H_2O$$

Sb_2O_5 nisbətən zəif oksidləşdirici olduğundan, o, qatı xlorid turşusunu dönər reaksiya üzrə oksidləşdirir:

$$Sb_2O_5 + 10HCl = 2SbCl_3 + Cl_2 + 5H_2O$$

E_2S_5 tipli sulfidlər, E_2O_5 oksidlərə bənzəyir. E_2X_5 tərkibli xalgenidlərdən yalnız sulfidlər məlumdur. $As_2S_5 \rightarrow Bi_2S_5$ sırasında sulfidlərin davamlılığı zəifləyir. Sarı rəngli As_2S_5 və narıncı Sb_2S_5 su ilə reaksiyaya daxil olmurlar.

Turşu təbiətli maddələr kimi As_2S_5 və Sb_2S_5 əsasi sulfidlər və qələvilərlə reaksiyaya girirlər:

$$As_2S_5 + Na_2S = 2NaAsS_3$$

$$Sb_2S_5 + 6NaOH = Na_3SbO_3S + Na_3SbS_4 + 3H_2O$$

E_2S_5 tipli sulfidlər bəsit maddələrin birbaşa qarşılıqlı təsiri , ya da ki E(V) birləşmələrinə turş mühitdə H_2S-lə təsir etməklə alırlar:

$$2E + 5S = E_2S_5$$

$$2Na_3AsO_4 + 5H_2S + HCl = As_2S_5 + 6NaCl + 8H_2O$$

$EHal_5$ - pentahalogenidlər turşu xassəli maddələr olub, qüvvətli elektron akseptordurlar. Elə bu səbəbdən də pentahalogenidlər özlərinə müxtəlif molekullar birləşdirirlər.

Məsələn: $SbF_5 \cdot NO_2$, $SbF_5 \cdot SO_2$, $SbF_5 \cdot SF_4$

$EHal_5$ özünə su molekullarını birləşdirdikdə turşu, əsasi halogenidlərlə isə kompleks birləşmələr əmələ gətirir.

$$KF + EF_5 = K[EF_6]$$

Orqanizmə həzm sistemi ilə daxil olan sürmə birləşmələrinin tərkibindəki sürmə demək olar ki, arsen kimi toksikoloji təsir göstərir. Sürmə birləşmələrinin qismən az toksiki təsiri, hidroliz SbO^{3+} məhsullarının – stibil duzlarının cüzi miqdarda həll olması ilə əlaqədardır. Buna görə də əmələ gələn stibil duzları həzm traktının divarları tərəfindən udula bilmir. Sürmənin birləşmələri mədə sinirlərini qıcıqlandıraraq öyüməyə səbəb olur.

XV əsrdə Benedikt rahibi Bazil Valentin özünün «Antimoniumun zəfər arabası» tarktatında xəbər verir ki, sürmənin birləşmələri yatrokimya dövründə təbabətdə geniş surətdə tətbiq olunmuşdur. Müasir dövrdə sürmə birləşmələrini dərman preparatları kimi tətbiq etmək üçün hələ ki, heç bir əsas yoxdur.

Orqanizmə inyeksiya şəklində daxil olan bismut birləşmələri yüksək toksikoloji təsir göstərir. Lakin həzm sistemi ilə orqanizmə düşən bismut birləşmələri tamailə zərərsizdir. Bu isə onların həll olmamaları ilə əlaqədardıro. Buna görə də əsasi bismut nitrat və əsasi bismut karbonat bağırsaq dezinfektantı kimi təbiətdə tətbiq edilir.

Ümumiyyətlə p-metalları sırasına aid olan Tl, Sn, Pb, Sb, Bi elementlərinin zülalların tərkibinə daxil olan, kükürd atomları ilə birləşmə qabiliyyəti onların toksik xassələrini və bu baxımdan sinergist elementlər kimi fəaliyyətini izah edir.

Arsen yarımqrupu elementlərinin metallokimyası. Arsen və sürmənin s- və sp-elementləri ilə əmələ gətirdiyi birləşmələr təbiətinə görə yarımkeçirigi olduqlarından, bu elementləri metal, onların əmələ gətirdiyi birləşmələri isə intermetallik birləşmələr kimi nəzərdən kesirmək olmaz. Lakin arsen və sürmənin keçid elementləri ilə əmələ gətirdiyi birləşmələr metallidlərdir və bunlarda arsen və sürmə özlərini metal xassəli komponent kimi aparır. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, bu elementlər ikili xarakterə malik olan elementlərdir. Bismut özünü başqa cür aparır. Metallik bismutda metal əlaqəsi üstünlük təşkil etdiyindən, onun s-, sp- və d-metalları ilə əmələ gətirdiyi birləşmələr metallidlər sırasına daxil olur. As, Sb və Bi sp-elementlərinə aid olduqları üçün germanium yarımqrupu elementləri kimi, bərk halda tipik kation əmələgətiricilər üçün pis həlledicidirlər. Yalnız As - Sb və Sb - Bi sistemlərində bərk halda tam həll olma müşahidə olunur. As - Bi sistemində evtektika əmələ gəlir. Bu isə atom ölçülərindəki fərqin böyüklüyü və atomlar arası kimyəvi əlaqənin müxtəlifliyi ilə izah edilir.

Arsen yarımqrupu elementləri kiçik nisbi elektromənfiliklə xarakterizə olunan elementlər ilə böyük miqdar birləşmələr əmələ gətirir.

Bunlardan s-metalları ilə olan birləşmələr, formal valentlik qaydalarına tabe olan birləşmələr olub, həm bərk və həm də əridilmiş halda davamlı maddələrdir. Belə maddələrə misal olaraq, Na_3As, Na_3Sb, K_3Bi, Mg_3As_2, Ca_3Sb_2 və s. göstərmək olar. sp-Elementləri sırasına dıxil olın IIIA qrup elemntləri ilə də arsen və onun analoqları formal valent qaydalarına tabe olan birləşmələr ($A^{III}B^{V}$) əmələ gətirir. Bu birləşmələr tərkibində sp^3 hibrid vəziyyətində tetraedrik əlaqələr saxlayan sfalerit kristal qəfəsində kristallaşır. Keçid elementləri ilə yaranan birləşmələr (Pd_3Bi, PtBi, $RhBi_4$ və s.) formal valent qaydalarına tabe olmur.

Tətbiqi. Arsen, stibium və bismut birləşmələrinin tətbiq sahəsi çox genişdir. Belə ki arsenin törəmələri kənd təsərrüfatında zərərvericilərlə mübarizədə, təbabətdə - stomotıoloji praktikada, qan azlığı, zəifliyə qarşı dərman kimi istifadə olunur. As, Sb və Bi törəmələri keramika istehsalında, digər sahələrdə tətbiq edilirlər.

Stibium, bismut və xüsusən də arsenin birləşmələri çox zəhərlidir.

SKANDİUM YARIMQRUPU ELEMENTLƏRİ

Dövri sistemin IIIB (3 qrup) yarımqqrupundan keçid d- və f-elementlərinin öyrənilməsi başlanır. Skandium Dövri sistemin ilk d-elementidir (... $3d^14s^24p^0$). Bu yarımqrupa skandium Sc, itrium Y, lantan La, aktinium Ac və həm də f-elementləri fəsilələri lantanoidlər (Z = 58-71) və aktinoidlər (Z = 90-103) daxildir. Beləliklə III B yarımqrupu ən böyük qrup olaraq, 32 element daxil edir. Lantanoidlər və aktionoidlər bir sıra spesifik xüsusiyyətlərə malik olduqlarından, onların xassələri ayrıca nəzərdən keçiriləcəkdir.

Skandium və onun analoqlarının hər biri öz dövrünün ilk d-elmentidir. Onların valent elektron konfiqurasiyası $(n-1)d^1ns^2$ kimidir. Yalnız bir d-elektronunun mövcudluğu bu elementlərin valent elektron konfiqarasiyasını davamsız edir. Xarici səviyyədəki s^2 elektronları isə bu elementlərin metal təbiətini təmin edərək, onların xassələrinin qələvi-torpaq metallara oxşarlığını izah edir. Skandium yarımqrupu elementləri üçün xarakter oksidləşmə dərəcəsi +3-dir. Bu elementlərin bəzi xassələri 12 saylı cədvəldə verilmişdir.

III B qrup elementləri aktivliyinə görə yalnız qələvi və qələvi-torpaq metallardan geri qalır. Sc, amfoter elementdir. Sc, Y və La elementlərinin hər birinin yalnız bir davamlı izotopu var. Ac üçün isə on radioaktiv izotop məlumdur.

Təbiətdə yayılması. Yer qabığında bu elementlərin kütlə payı ilə miqdarı belədir: Sc - $2\cdot 10^{-4}$, Y - $5\cdot 10^{-4}$, La - $5\cdot 10^{-15}$%. Bu elementlər, xüsüsən də La az tapılan və səpələnmiş elementlər sırasına daxil olaraq, fərdi minerallar əmələ gətirmişlər. İlk üç element lantanoid fəsiləsi, sirkonium, hafnium, torium və bir sıra başqa elementlərin əmələ gətirdiyi filizlərin tərkibində olur. Yalnız çox nadir hallarda rast gələn tortveytit (Sc, Y)Si_2O_7 və sterettit $ScPO_4\cdot 2H_2O$ minerallarının tərkibində Sc əsas komponentdir. Aktiunium yalnız uran filizlərinin

Cədvəl 12

Skandium yarımqrupu və NTE bəzi xassələri

Element və bəsit maddə	Yer qabığında miqdarı, (% kütlə payı)	Sıxlıq. q/sm^3	$t_{ər}$°C	t_{qay}°C	Atom radiusu, nm	İon radiusu, nm	İonlaşma potensialı,V				$E^{\circ}(E^{3+}_{(məh)}/E)$,V
							I_1	I_2	I_3	$I_1+I_2+I_3$	
Sc	$6{,}0\cdot 10^{-4}$	2,99	1539	2832	0,161	0,068	6,54	12,80	24,75	44,09	-2,077
Y	$2{,}8\cdot 10^{-3}$	4,72	1509	3357	0,181	0,088	6,38	12,23	20,51	39,12	-2,372
La	$1{,}8\cdot 10^{-3}$	6,17	920	3454	0,187	0,106	5,61	11,43	19,17	36,21	-2,522
Ce	$4{,}5\cdot 10^{-3}$	6,66	795	3257	0,183	0,103	6,54	12,31	19,87	38,72	-2,483
Pr	$7{,}0\cdot 10^{-4}$	6,78	935	3212	0,182	0,101	5,76	11,54	20,96	38,26	-2,462
Nd	$2{,}5\cdot 10^{-3}$	7,00	1024	3127	0,182	0,099	6,31	12,09	21,51	39,91	-2,462
Pm	-	7,22	1027	2730	0,181	0,098	5,90	11,70	22,00	39,60	-2,431
Sm	$7{,}0\cdot 10^{-4}$	7,54	1072	1752	0,181	0,096	5,60	11,40	24,00	41,00	-2,414
Eu	$1{.}2\cdot 10^{-4}$	5,26	826	1597	0,202	0,095	5,67	11,24	24,56	41,43	-2,407
Gd	$1{,}0\cdot 10^{-3}$	7,90	1321	3233	0,179	0,094	6,16	12,00	20,60	38,76	-2,397
Tb	$1{,}5\cdot 10^{-4}$	8,27	1356	3041	0,177	0,092	6,74	12,52	21,02	40,28	-2,391
Dy	$4{,}5\cdot 10^{-4}$	8,54	1406	2335	0,177	0,091	6,82	12,60	21,83	42,25	-2,357
Ho	$4{,}3\cdot 10^{-4}$	8,80	1461	2572	0,176	0,089	6,99	12,70	22,20	41,89	-2,319
Er	$4{,}0\cdot 10^{-4}$	9,05	1497	2510	0,175	0,088	6,70	12,50	22,40	41,60	-2,296
Tm	$8{,}0\cdot 10^{-5}$	9,33	1545	1732	0,174	0,087	6,60	12,40	23,90	42,90	-2,278
Yb	$3{,}0\cdot 10^{-4}$	6,98	824	1193	0,193	0,086	6,22	12.10	25,50	43,88	-2,267
Lu	$1{,}0\cdot 10^{-4}$	9,84	1652	3315	0,174	0,085	6,15	12,00	23,70	41,85	-2,255

tərkibində rast gəlir. Bu filizlərin 1 tonunda Ac miqdarı cəmi 0,06 mq təşkil edir.

Alınması. Skandium yarımqrupu elementlərinin kimyəvi xassələri çox oxşar olduğundan onları sərbəst halda almaq çox çətindir. Bu elementlərin əmələ gətirdiyi filizlərin kompleks üsullarla işlənməsinin son məhsulu EF_3 flüdridlər və ECl_3 xloridlərdir. EF_3 və ECl_3 birləşmələrinin elektrolizindən sərbəst halda metallik Sc, Y və La alınır. Bu elementləri eyni zamanda EF_3, ECl_3 və E_2C_2 tipli birləşmələrin Mg, Ca və qələvi metallarla metallotermik reduksiyası ilə də almaq olar.

$$2ECl_3 + 3Ca = 2E + 3CaCl_2$$

Fiziki və kimyəvi xassələri. Sc və Y bozumtul - ağ, La və Ac isə gümüşü-ağ rəngli metallardır. Sc və Y yüngül, La və Ac isə ağır metallar sırasına daxildir. Sc, Y, La və Ac heksaqonal kristal qəfəsinə malikdirlər. Sc kövrək, Y və La isə çox plastik metallardır. La pirofor xassələrə malik olduğundan havada öz-özünə alışır.

Sc→Y→La→Ac sırasında elementlərin reduksiya edici xassələri güclənir. Sc və onun analoqları isə hətta metallar ilə əridildikdə reaksiyaya girirlər. Passiv qeyri metallarla Sc və onun analoqları çətin əriyən, daha çox intermetallik birləşmələrə bənzəyən birləşmələr əmələ gətirirlər (ScB_2, YB_2, $GaSi_2$, Ga_2C_2, ScC, YC_2). Adi şəraitdə Sc və Y su isə reaksiyaya daxil olmur. La və Ac isə suda həll olaraq hidrogen ayırırlar.

$$2E + 6H_2O = 2E(OH)_3 + 3H_2$$

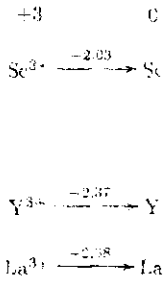
Scandiumun sulu məhlullarda standart redoks potensiallarının sxemi göstərildiyi kimidir.

Gərginlik sırasında bu elementlər hidrogendən çox əvvəl yerləşdiyindən, onlar duru turşularla - HCl, H_2SO_4 asanlıqla reaksiyaya daxil olurlar

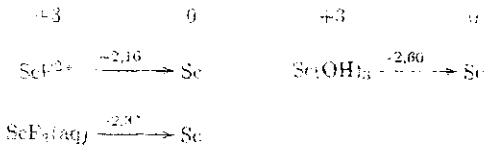
$$2E + 6HCl = 2ECl_3 + 3H_2$$

d-Blok. 3/IIIA qrupu.

Turş mühit



Qələvi mühit



Duru nitrat turşusu ilə reaksiyaya girdikdə, onu NH_4NO_3-ə qədər reduksiya edirlər.

$$8E + 30HNO_3 = 8E(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$$

Skandium və itrium havada oksidləşir, lantan isə nazik boz oksid təbəqəsi ilə örtülür. Sc, Y, La, Ac qızdırıldıqda oksigenlə reaksiyaya girərək E_2O_3 kimi oksid əmələ gətirirlər. Skandium amfoter element olduğu üçün, o, qələvi məhlulları ilə hidroksoskandiatlar:

$$Sc + NaOH + 3H_2O = Na[Sc(OH)_4] + 3/2H_2$$

qələvilərlə əridildikdə isə metaskandiatlar əmələ gətirir.

Skandium yarımqrupu elementlərinin xarakteristik birləşmələri. Sc və onun analoqları bütün birləşmələrində +3 oksidləşmə dərəcəsi göstərirlər

Halogenidlər. Skandium və onun analoqları halogenlərlə birbaşa qarşılıqlı təsirdə olaraq $EHal_3$ tipli halogenidlər əmələ gətirilər. Bu birləşmələri eyni zamanda metalların özü, onların oksid və hidrooksidlərinin uyğun hidrogen halogenidli turşularla qarşılıqlı təsirindən də almaq olar. Skandium yarımqrupu elementlərinin flüoridləri digər halogenidlərdən kəskin fərqlənir. Belə ki, onlar çətin əriyən, qeyri-higroskopik suda həll olmayan maddələrdir.

Digər halogenidlər əksinə olaraq, higroskopik suda asan həll olan maddələr olub, asanlıqla hidrolizə uğrayır və oksohalogenidlər (EOHal) əmələ gətirilər.

$$LaCl_3 + H_2O = LaOCl + 2HCl$$

$ScHal_3 \rightarrow YHal_3 \rightarrow LaHal_3 \rightarrow AcHal_3$ sırasında birləşmələrin əsasi xassələri güclənir.

Bütün halogenidlər arasında yalnız ScF_3 məhlulda kompleks birləşmələr əmələ gətirir.

Qələvi metalların flüorskandiatları $Na_3[ScF_6]$ məhlulda davamlı maddələrdir.

İtriumun flüorlu kompleks birləşmələri ancaq qələvi metal flüoridləri ilə əridilməsi zamanı alınır. İtriumun bu kompleksləri əsasən sezium və rubidiumun, nadir hallarda isə kaliumun törəmələridir. Lantan üçün yalnız sezium ilə flüorid kompleksi məlumdur $Cs_3[LaF_6]$.

Oksidlər və hidroksidlər. Oksidlər E_2O_3 bəsit maddələrin birbaşa qarşılıqlı təsiri, hidroksid, karbonat, nitrat və oksalatların termiki parçalanması nəticəsində alınır. Bütün oksidlər ağ rəngli çətin əriyən maddələrdir. Skandium və itrium oksidləri suda və duru turşularda pis həll olur. Lantan və aktinium oksidləri suda az, mineral turşularda isə asan həll olurlar. $Sc \rightarrow Y \rightarrow La \rightarrow Ac$ sırasında oksidlərin aktivliyi artır. La_2O_3 –nin su ilə qarşılıqlı təsiri istiliyin ayrılması ilə gedir.

$$La_2O_3 + 3H_2O = 2La(OH)_3$$

Oksidlərdən yalnız Sc_2O_3 zəif amfoter xassələrə malikdir. Digər oksidlər əsasi xassəlidirlər.

Skandium yarımqrupunu elementlərinin hidroksidləri eyni üsul ilə yəni həll olan duzlarına qələvilərin təsiri ilə alınır:

$$ECl_3 + 3KOH = E(OH)_3 + 3KCl$$

Hidroksidlər $E(OH)_3$ ağ rəngli kəsmik şəkilli çöküntülərdir. Onların aktivliyi, əsasi xassələri və suda həll olması $Sc(OH)_3 \rightarrow Ac(OH)_3$ sırasında güclənir. $Sc(OH)_3$ amfoter, $La(OH)_3$ isə qüvvətli əsasi xassələrə malikdir. Adi şəraitdə $La(OH)_3$ yalnız turşularla reaksiyaya girir, CO_2 udaraq karbonatlar əmələ gətirir.

Sc_2O_3 və $Sc(OH)_3$ amfoter xassəli maddələr olduqları üçün, onlar əsasi oksidlər və qələvilərlə əridildikdə oksoskandiatlar əmələ gətirirlər $M^{+1}ScO_2$.

Sulfidlər. Bütün sulfidlər bu elementlərin kükürd ilə birbaşa qarşılıqlı təsirindən, suda həll olan duzları ilə hidrogen sulfidin reaksiyasından alınır. Skandium yarımqrupu elementlərinin sulfidləri suda pis, mineral turşularda isə yaxşı həll olan, sarı rəngli bərk maddələrdir.

Nitridlər EN tipli nitridləri skandium və onun analoqlarının azot və ya ammoniyak mühitində təxminən 900°C temperaturda qızdırmaqla alırlar. Nitridlər soyuq suda pis həll olan, isti suda isə hidrolizə uğrayaraq hidroksid və ammoniyak əmələ gətirən birləşmələrdir. Onlar eyni zamanda asanlıqla mineral turşularla reaksiyaya girirlər.

Karbidlər. Skandium yarımqrupu elementlərinin karbidlərini almaq üçün, onların oksidlərini təxminən 2000°C temperaturda kömürlə birlikdə közərdirlər.

$$La_2O_3 + 7C = 2LaC_2 + 3CO$$

Quru atmosferdə davamlı olan bu birləşmələr, rütubətli havada zəif, suda isə çox tez hidrolizə uğrayırlar:

$$4LaC_2 + 12H_2O = 4La(OH)_3 + 3C_2H_2 + C_2H_6$$

Hidridlər. Bu metalların hidridləri bəsit maddələrin hidrogen mühitində qızdırılması nəticəsində alınır. Skandium və itrium üçün ScH_3, YH_3, lantan üçün isə LaH_2 və LaH_3 tipli hidridlər məlumdur. Skandium yarımqrupu elementlərinin həm də metal təbiətli hidridləri mövcuddur. Hidridlər boz yaxud qara rəngli, elektrik keçiriciliyinə malik maddələrdir. Havada qızdırıldıqda parçalanaraq oksid əmələ gətirirlər

$$4La\ H_3 + 3\ O_2 = La_2O_3 + 3H_2O$$

Skandium yarımqrupu elementlərinin sulfat və nitrat duzları suda yaxşı həll olan maddələrdir. Bu duzları metallara, onların oksid, hidroksid, zəif uçucu turşularının duzlarına sulfat və nitrat turşularının təsiri ilə alırlar. Bu duzlar hidrolizə uğrayaraq suda pis həll olan əsasi duzlar əmələ gətirir. Skandium və onun analoqlarının fosfatları və karbonatları suda çətin həll olan maddələrdir.

$$2ScCl_3 + 3Na_2CO_3 = Sc_2(CO_3)_3 + 6NaCl$$

Alüminium kimi skandium yarımqrupu elementləri də $M^{+1}[E(SO_4)_2]$, $M^{+1}[E(CO_3)_2]$, tipli ikiqat duzlar əmələ gətirir.

$$K_2CO_3 + La_2(CO_3)_3 = 2K[La(CO_3)_2]$$

Metallokimyası. Qallium və skandium yarımqrupu elementlərinin metallokimyası biri-birindən çox fərqlənir. Qalium və onun analoqları (sp-elementləri) qeyri-məhdud bərk məhlullar əmələ gətirmədiyi halda, skandium yarımqrupu elementləri (sd-elementləri) bir çox metallarla sonsuz bərk məhlullar əmələ gətirir. Skandium və nadir torpaq

elementləri qələvi metallar ilə qarşılıqlı təsirdə olur, keçid elementlərinin böyük bir hissəsi ilə metallidlər əmələ gətirir. Bundan başqa nadir torpaq elementləri qallium yarımqrupu elementləri ilə davamlı metallidlər də verir.

Tətbiqi. Skandium yarımqrupu elementlərinin geniş tətbiq sahələrindən biri metallurgiyada legirləşdiri əlavə kimi istifadə olunmalarıdır. Belə ki, poladların tərkibinə 1% itriumun əlavə edilməsi onun oksidləşmə temperaturunu 1200-1300°qədər artırmış olur.

Metallik skandium nüvə texnikasında neytronlar üçün filtr kimi tətbiq edilir.

Lantanoidlər atom texnikasında, elektronikada, elektro- və radiotexnikada qara və əlvan metallurgiyada istifadə olunurlar. Serium və mişmetal getterlərin tərkibinə daxil olur.

$ScIr_2$, YPt_2, YRu_2, $LaRu_2$, YIr_2 kimi metallidlər ifrat keçirici maddələrdir. Skandium və NTE-nin oksidləri keramik materialların və yüksək davamlılığa malik olan odadavamlı örtüklərin tərkibinə daxil olur. Tərkibinə CeO_2 daxil olan şüşə radioaktiv şüaların təsiri altında heç bir dəyişikliyə uğramadığından atom texnikasında tətbiq edilir.

IVB (4) qrupuna titan Ti, sirkonium Zr, hafnium Hf və kurçatovium Ku daxil olur. Bunlar d - elementləri olmaqla. tam elektron analoqlarıdır. Onların elektron quruluşları aşağıdakı kimidir.

Ti - $[Ar]3d^24s^2$ Zr - $[Kr]4d^25s^2$ Hf - $[Xe]4f^{14}5d^25s^2$

Bu elementlərin elektron quruluşlarında boş orbitalların olması onların kimyəvi xassələrini müəyyən edir. Belə ki, IV qrup elementləri s- və d- elektronları hesabına mübadilə mexanizmi ilə yaratdığı əlaqələrdən başqa, boş orbitallarının iştirakı ilə donor-akseptor mexanizmi ilə də kovalent əlaqə yaradırlar. Dörd valent elektronunun olması onlar üçün (+4) oksidləşmə dərəcəsini daha xarakter edir. Lakin bu elektronlar energetik nöqteyi – nəzərdən müxtəlif olduqları üçün - $(n-1)d^2\ ns^2$, bir sıra hallarda Zr, Hf və xüsusən də Ti (+3) və (+2) oksikdləşmə dərəcəli birləşmələr əmələ gətirir. Mənfi oksidləşmə dərəcələri bu elementlər üçün mümkün deyil. Ti, Zr və Hf eyni zamanda kompleks kation və asidokompleks əmələ gətirirlər, bu da onların amfoter xassələrə malik olmalarına dəlalət edir.

Yuxarıda göstərilən məlumatlardan göründüyü kimi Ti → Zr → Hf sırasında birinci ionlaşma potensialları (I_1) artır. Ti→ Zr keçdikdə atom və ion radiusları böyüyür, Zr → Hf keçidində isə lantanoid sıxlaşması hesabına bu elementlərin atom və ion radiusları demək olar ki, eyni olur. Məhz bu səbəbdən Zr və Hf xassələri çox oxşardır. Buna görə də bu elementləri bir sıra hallarda ekiz-elementlər adlandırırlar. Təbii titan və sirkoniumunun 5, hafniumun isə 6 izotopu vardır. Ku təbiətdə tapılmır o, laboratoriyada sintez edilmişdir. IVB qrup elementlərinin bəzi xassələri 13 saylı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 13

Titan yarımqrup elementlərinin bəzi xassələri

	Ti	Zr	Hf
Yer qabığında miqdarı (% kütlə payı)	$6 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$
Atom radiusu, nm	0,146	0,160	0,159
İon radiusu E^{4+},nm	0,068	0,082	0,082
İonlaşma potensialı, V			
I_1:$E \rightarrow E^{+} + e^{-}$	6,82	6,84	7,5
I_2:$E^{+} \rightarrow E^{2+} + e^{-}$	13,58	13,13	14,92
I_3:$E^{2+} \rightarrow E^{3+} + e^{-}$	27,5	23,03	21,0
I_4:$E^{3+} \rightarrow E^{4+} + e^{-}$	43,2	34,3	31,0
$I_1 + I_2 + I_3 + I_4$	91,1	77,27	74,4
NEM	1,6	1,5	1,4
Ərimə temperaturu, °C	1668	1855	1949
Qaynama temperaturu, °C	3169	4325	5227
Sıxlıq, q/sm^3	4,5	6,5	13,2
$E^{0}(E^{4+}_{(məh)}/E)$,V	1,17	1,529	-1,70
$E^{0}(E^{2+}_{(məh)}/E)$,V	-1,628	-	-
$E^{0}(E^{3+}_{(məh)}/E)$,V	-1,21	-	-

Təbii birləşmələri. Yer qabığında Ti kifayət qədər yayılmışdır və TiO_2 rutil, $FeTiO_3$ ilmenit, $CaTiO_3$ perovskit mineralları şəklində tapılır. Zr və Hf səpələnmiş elementlər sırasına daxil olur. Sirkoniumun ən mühüm mineralı $ZrSiO_4$ və ZrO_2 sirkon və baddelitdir. Hf sərbəst mineral əmələ gətirmir və həmişə sirkoniumla birgə tapılır.

Fiziki xassələri. Ti, Zr, Hf gümüşü ağ rəngli, çətin əriyən metallardır. Adi şəraidə bu elementlərin α–modifikasiyası, yüksək temperaturlarda isə β-modifikasiyası daha davamlıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, titan yarımqrupu elementləri yüksək ərimə temperaturları ilə xarakterizə edilirlər Bu isə onların kristal qəfəslərində əlaqələrin təmiz metal xarakterli deyil, metal-kovalent xarakterli olması ilə izah edilir.

Titan və onun analoqlarının qaynama temperaturları Ti→Zr→Hf sırasında, əsas yarımqrup elementlərindən fərqli olaraq artır.

1795-ci ildə rutil mineralının tərkibində yeni element kəşf edilmiş və o, Klapratın təklifi ilə yunan mifologiyasının əfsanəvi qəhramanı olan Titanın adı ilə adlandırılmışdır.

Titan və onun analoqlarının ənənəvi reduksiyaedicilər olan karbon və alüminiumun tətbiqi ilə almaq mümkün deyil. Bu, reaksiya nəticəsində davamlı karbid və intermetallik birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Titan, sirkonium və hafnium yüksək temperaturlarda kimyəvi cəhətdən çox aktiv olduqlarından onların təmiz halda alınması mürəkkəb problemlərdən biridir. Adətən titan yarımqrupu elementlərini onların halogenli törəmələrinin inert mühitdə (Ar və ya He) maqneziumtermik və natriumtermik üsul ilə reduksiyasından alırlar:

$$K_2[ZrF_6] + 4Na = 4NaF + 2KF + Zr$$

$$TiCl_4 + 2Mg = 2MgCl_2 + Ti$$

Titan eyni zamanda titanmaqnetitdən də alınır. Proses zamanı mineral 210-220°C temperaturda sulfat turşusunun təsirindən sulfatlara çevrilir və sonradan xlorid turşusu ilə işlənərək, $TiCl_4$ şəklində ayrılır:

$$FeTiO_3 + 3H_2SO_4 = FeSO_4 + Ti(SO_4)_2$$

$$Ti(SO_4)_2 + 4HCl = TiCl_4 + 2H_2SO_4$$

Sonradan $TiCl_4$, NaH ilə elektrik sobalarında havasız şəraitdə işlənərək (Billi üsulu, 1921),təmiz titan alınır:

$$TiCl_4 + NaH = Ti + NaCl + 2H_2$$

Bu metalları təmiz halda almaq üçün onların tetrayodidlərini yüksək temperaturda vakuum altında parçalayırlar:

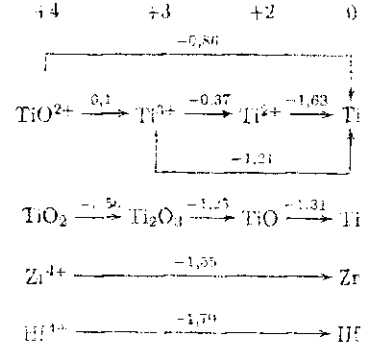
$TiI_4 = 2I_2 + Ti$

Parçalanma prosesi 1800°C temperatura qədər közərdilmiş volfram məftil üzərində uçucu metaltetrayodidlərinin termiki dissosiasiyasına əsaslanır. Bu zaman məftil yüksək təmizlikli metal kristalları ilə örtülür. Alınmış təmiz titan, sirkonium və hafnium müasir texnikada geniş tətbiq edilir.

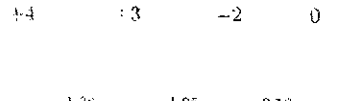
Kimyəvi xassələri. Metallıq xassələri ilə xarakterizə edilən titan yarımqrupu elementləri gərginlik sırasında hidrogendən solda yerləşirlər. Buna baxmayaraq hər üç element suya və mineral turşulara qarşı davamlıdır. Onlar yalnız HF və isti H_3PO_4 həll olurlar. Qeyd etmək lazımdır ki, titan yarımqrupu elementləri qatı H_2SO_4 və HNO_3 ilə reaksiyaya daxil olmadıqları halda, zəif turşular kimi xarakterizə edilən üzvi turşulurda (qatı sirkə və oksalat turşuları) həll olurlar. Bu xüsusiyyət, qeyd edilən elementlərin səthlərinin EO_2 oksid təbəqəsilə örtülməsi ilə əlaqədardır. Qatı nitrat və sulfat turşuları ilə qarşılıqlı təsir zamanı oksid təbəqəsinin sıxlaşması baş verir və buna görə də metalların reagentlərlə təmasının qarşısı alınır. Aşağıdakı sxemdə titanın sulu məhlullarda turş və qələvi mühitdə stsndart redoks potensialları verilmişdir:

d-Blok. 4/IVA qrupu

Turş mühit



Qələvi mühit



Flüorid, oksalat, sirkə və s. turşularla reaksiya zamanı kompleks birləşmələr əmələ gələrək, oksid təbəqəsini həll edir və bundan sonra təmizlənmiş metal səthi turşularla qarşılıqlı təsirdə olur:

$$EO_2 + 6HF = H_2[EF_6] + 2H_2O$$

$$EO_2 + 3H_2C_2O_4 = H_2[E(C_2O_4)_3] + 2H_2O$$

$$E + 6HF = H_2[EF_6] + 2H_2$$

$$E + 3H_2C_2O_4 = H_2[E(C_2O_4)_3] + 2H_2$$

Turşulardan biri oksidləşdirici digəri isə liqand mənbəyi olan turşu qarışıqlarında (HNO_3 +HCl; HNO_3+HF) titan yarımqrupu elementləri həll olaraq, anion kompleksləri (IV) əmələ gətirirlər:

$$3E + 4HNO_3 + 18HHal = 3H_2[EHal_6] + 4NO + 8H_2O$$

Titan və onun analoqları qələvi məhlullarına qarşı davamlıdırlar. Bu isə onların oksidlərinin (EO_2) zəif əsasi xassəli olması ilə izah edilir. Hidroksokomplekslər titan yarımqrupu elementləri üçün xarakter deyil. Lakin onlar, oksigen mühitində qələvi ərintilərində həll olaraq, oksobirləşmələr - titanatlar, sirkonatlar və hafnatlar əmələ gətirirlər.

Oksigen mühitində titan, sirkonium və hafnium qızdırıldıqda dioksidlər əmələ gətirirlər:

$$E + O_2 = EO_2$$

Titanın oksigenlə qarşılıqlı təsir reaksiyasını aşağıdakı sxem ilə göstərmək olar:

$$Ti + O_2 \rightarrow Ti \rightarrow O_{(bərk\ məh.)} \rightarrow Ti_6O \rightarrow Ti_3O \rightarrow TiO \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO_2$$

Bu birləşmələrdə oksigenin miqdarı artdıqca metal əlaqəsinin payı azalır, kovalent əlaqənin payı isə artır. Ti_6O və Ti_3O metal, TiO_2 isə kovalent tipli birləşmələrdir.

Ti→Zr→Hf sırasında EO_2 tipli oksidlərin davamlılığı artır.

Titan üçün eyni zamanda Ti_2O_3 və TiO kimi oksidlər də mövcuddur. Ti_2O_3, titan dioksidin 800°C temperaturda hidrogenlə reduksiyası ilə alınır:

$$2TiO_2 + H_2 = Ti_2O_3 + H_2O$$

Titanın üç valentli birləşmələri asanlıqla oksidləşirlər:

$$Ti(OH)_3 + O_2 + H_2O = Ti(OH)_4$$

TiO isə titan dioksidin metal titanla reduksiyasından alınır:

$$TiO_2 + Ti = 2TiO$$

Titan yarımqrupu elementlərinin dioksidləri inert maddələr olduğundan onların uyğun hidroksidlərini dolayı üsulla alırlar:

$$ECl_4 + 4NaOH = E(OH)_4 + 4NaCl$$

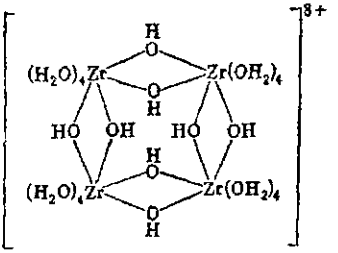
E(IV) hidroksidləri dəyişkən tərkibli ($EO_2 \cdot nH_2O$) həlməşiyə bənzər çöküntülərdir. Təzə hazırlanmış α -formalı çöküntü nisbətən çox OH-qrupu saxladığından daha reaksiyaya qabil olub, turşularda "qocalmış" β-formasına nəzərən asan həll olur. Bu birləşmələr amfoter xassəlidirlər, $Ti(OH)_4 \rightarrow Zr(OH)_4 \rightarrow Hf(OH)_4$ sırasında əsasi xassələr qüvvətlənir. $E(OH)_4$ çox zəif turşu xassəli olduqlarından, qatı qələvi məhlullarında həll olmurlar. Lakin qələvilərlə birlikdə əridildikdə orto- (H_4EO_4 - $EO_2 \cdot 2H_2O$ törəmələri) və meta- (H_2EO_3 - $EO_2 \cdot H_2O$ törəmələri) formalı titanatlar, sirkonatlar və hafnatlar əmələ gətirirlər. Titan yarımqrupu elementlərinin oksid və hidroksidləri turşularla reaksiyaya daxil olduqda orta duzlar yox, okso- və hidroksokomplekslər əmələ gətirirlər:

$Ti(OH)_4 + 2HCl = TiOCl_2 + H_2O$

$TiO_2 + H_2SO_4 = TiOSO_4 + H_2O$

Turş məhlullardan $TiOCl_2 \cdot 2H_2O$, $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $ZrOSO_4 \cdot 8H_2O$, $HfOSO_4 \cdot 8H_2O$ və s. kimi kristallohidratlar əmələ gəlir. Zəif turş məhluldan ayrılmış $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ birləşməsi öz tərkibində $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ ionu saxlayır:

Burada sirkoniumun koordinasiya ədədi 4 bərabərdir.



Titan üçün analoqlarından fərqli olaraq, $Ti(OH)_3$ kimi, yalnız əsasi xassələrə malik hidroksid məlumdur. Bu birləşmə turşularda həll olaraq uyğun duzlar əmələ gətirir ($Ti_2(SO_4)_3$ və s.). Sulu məhlullarda belə duzlar bənövşəyi rəngli akva-komplekslər $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ şəklində mövcud olurlar. Titan (+3) oksidləşmə dərəcəsində davamsız olduğundan qüvvətli reduksiyaedicidir, məhlulda havanın oksigeni ilə asanlıqla oksidləşir:

$2Ti(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 2Ti(OH)_4 + H_2O_2$

Titanın (+2) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri daha da davamsız olduqlarından, onların reduksiyaedici xassələri özünü daha parlaq şəkildə göstərmiş olur:

$2TiO + 3H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + H_2 + H_2O$

Titan yarımqrupu elementlərinin tipik halogenidləri maksimal oksidləşmə dərəcəsinə uyğun $EHal_4$ formullu birləşmələrdir. Bu birləşmələr, qızdırıldıqda (150-400°C) komponentlərin birbaşa qarşılıqlı təsirindən, dioksidlərin kömürün iştirakı ilə halogenlə reaksiyasından alınır:

$E + 2Hal_2 = EHal_4$

$EO_2 + C + 2Hal_2 = EHal_4 + CO_2$

Flüoridləri aşağıdakı reaksiya üzrə də almaq olar:

$TiCl_4 + 4HF = TiF_4 + 4HCl$

Tetrahalogenidlər $EHal_4$ hiqroskopik maddələrdir, əsasən asanlıqla hidrolizə uğrayırlar. Titandan sirkoniuma getdikcə onların (+4) oksidləşmə dərəcəli hidroksidlərinin əsasi xassələri gücləndiyindən, halogenidlərin hidrolizi xeyli zəifləyir. Duru məhlullarda hidroliz axıra qədər gedir və hidratlaşmış oksidlər əmələ gəlir:

$TiCl_4 + (2+n)H_2O = TiO_2 \cdot nH_2O + 4HCl$

Bu proses zamanı əvəlcə hidroksokomplekslər, sonra isə çoxnüvəli izopolikomplekslər meydana çıxır:

$TiCl_4 \cdot 2H_2O + 4H_2O = [Ti(OH)_4(OH_2)_2] + 4HCl$

Titan və onun analoqları üçün kompleks halogenidlər də xarakterdir. Belə ki, onların dioksidləri flüorid turşusunda, flüoridləri isə qələvi metalların flüoridlərinin ərintilərində asanlıqla həll olaraq kompleks flüoridlər əmələ gətirirlər:

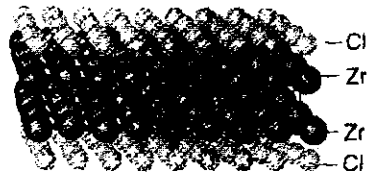
$EO_2 + 6HF = H_2[EF_6] + 2H_2O$

$2KF + ZrF_4 = K_2[ZrF_6]$

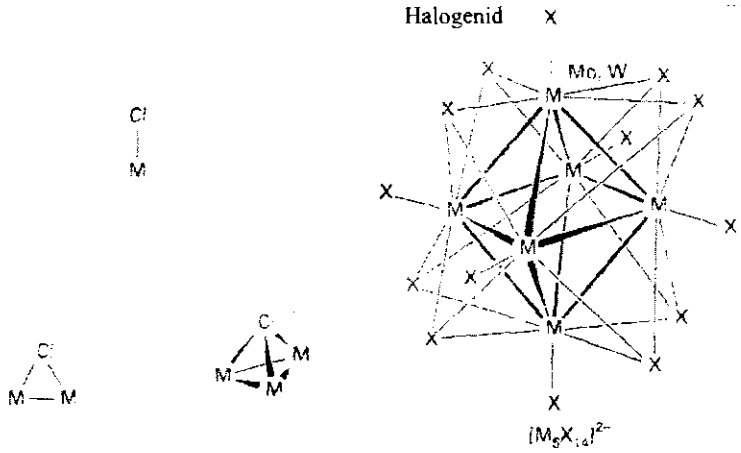
Titan yarımqrupu elementlərinin digər anion kompleksləri uyğun birləşmələrinin birgə əridilməsi zamanı alınır:

$2KCl + ECl_4 = K_2ECl_6$

d-Blokunun elementləri üçün klaster tipli birləşmələr xarakterdir. Belə birləşmələrə laylı quruluşa malik olan ZrCl göstərmək olar (şək. 27). Bu birləşmədə Zr layları Cl layları ilə əhatə olunub. Hava və su ilə təmasda onlar (+4) oksidləşmə dərəcəsinə uyğun birləçməyə çevrilirlər. Bu tipli klasterlərdə π–donor təbiətli liqandlar həm bir əlaqə ilə, həmdə iki, üç və daha çox körpücük əlaqəli metal atomları ilə birləşirlər.



Şək. 28. ZrCl quruluşunda metal atomlarından ibarət olan laylar, qrafitdəki heksoqonal laylara bənzəir



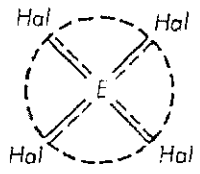
Titan və onun analoqları EH_2 və EH tipli hidridlər əmələ gətirirlər. Kristallik quruluşa malikdirlər. Temperatur artıqca hidrogenin həll olması artır. Bu elementlərin hidrid və oksidləri dəyişkən tərkibli birləşmələrdir.

Titan yarımqrupu elementlərinin yüksək temperaturda əriyən (3000-4000°C), dəyişkən tərkibli EN, EC, ESi_2, EB, EB_2 birləşmələri də mövcuddur. Titanan nitridləri Ti ilə azotun (800°C) və ammoniyakın qarşılıqlı təsirindən alınır:

$2Ti + N_2 = 2TiN$; $2Ti + 2NH_3 = TiN + 3H_2$

Ti və onun analoqları üçün EO_2, $EHal_4$, ES_2, $E(SO_4)_2$, $E_3(PO_4)_4$ tipli birləşmələr məlumdur. Bundan başqa çoxlu sayda titanit, sirkonit və hafnatlar məlumdur. Şəraitdən asılı olaraq Ti(IV) və onun analoqları 4-9 koordinasiya ədədi göstərirlər.

Ti → Hf keçdikdə koordinasiya ədədinin davamlılığı artır. TiO_2 – rutildə k. ə.=6 və oktaedrik quruluşa uyğun gəlir. ZrO_2 və HfO_2 kub oktaedrik quruluşludur və k. ə. 8 bərabərdir. Anion komplekslərdə də koordinasiya ədədinin yüklənməsi baş verir. Ti üçün ən davamlı kompleks $[TiF_6]^{2-}$ -dir. Zr və Hf $[EF_6]^{2-}$ başqa $[EF_7]^{3-}$, $[EF_8]^{4-}$ $[ZrF_9]^{5-}$ komplekslər də əmələ gətirir. EO_2 çətin əriyən (1800-3000°C) ağ rəngli maddədir. HF başqa soyuq duru turşu və qələvilərdə həll olmurlar. EO_2 tipli birləşmələrdən ən çox praktiki əhəmiyyətlisi TiO_2-dir. Boya, rezin istehsalatında sirkonium oksidindən ZrO_2 oda davamlı materialların hazırlaması üçün istifadə edilir. EF_4 tipli birləşmələri, xloridləri, bromidləri bərk halda molekulyar qəfəsə malikdirlər. $EHal_4$ tipli birləşmələrin davamlılığı E atomlarının boş orbitalları ilə halogen atomlarının bölünməmiş elektron cütləri hesabına yaranan π-əlaqələrinin olması ilə izah olunur:



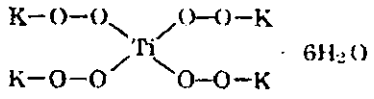
Ti yarımqrupu elementləri üçün peroksobirləşmələr (turşular) əmələ gətirmək xarakterdir. Bu birləşmələr uyğun duzların hidrogen peroksidlə qarşılıqlı təsirindən alınır:

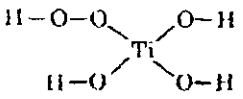
$E(SO_4)_2 + H_2O_2 = H_2[E(O_2)(SO_4)_2]$

$ECl_4 + H_2O_2 + NH_4OH = H_4TiO_5 + NH_4Cl$

Anion kompleksi şəklində mövcud olan bu peroksobirləşmədə $O''_2{}^{2-}$ peroksid ionu liqand rolundadır. Titan və sirkonium üçün qırmızı-qonur rəngli H_4TiO_5 peroksotitanat, H_4ZrO_5 peroksosirkonat

turşuları və bir sıra başqa peroksobirləşmələr məlumdur. Bunlardan bərk halda alınmış $K_4TiO_8 \cdot 6H_2O$ misal göstərmək olar. Bu birləşməyə pertitanat turşusunun dörd peroksid qruplu törəməsi kimi baxmaq olar. K_4TiO_8, H_4TiO_5 qrafiki ifadəsi aşağıdakı kimidir:





Titanın sulfat turşusu ilə daha davamlı birləşməsi titanil sulfatdır $TiOSO_4$. Bu birləşmə soyuq suda həll olur, isti suda isə parçalanır:

$$TiOSO_4 + H_2O = TiO_2 + H_2SO_4$$

Ti və onun analoqları texnikada yüksək əhəmiyyətə malikdirlər. Titan yarımqrupu elementlərinin xarakter xüsusiyyətlərindən biri də yüngül qeyri- metallarla (H, B, C, N, O) bərk məhlullar və daxilolma fazaları əmələ gətirməkdir. Titan və onun analonları üçün hidrogen udmaq xarakterdir. EH və EH_2 tərkibli daxil olma fazaları səthə mərkəzləşmiş kristal qəfəsinə malikdirlər. Karbon və azot, titan yarımqrupu elementlərində daha az həll olurlar. Onların əmələ gətirdiyi daxil olma fazalarının tərkibi əsasən EC və EN uyğun gəlir. Bu fazalar yüksək ərimə temperaturlarına malikdirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, karbid və nitridlərin ərimə temperaturları uyğun metalların ərimə temperaturlarından yüksəkdir. 20% HfC + 80% TiC ibarət olan ərinti, müasir materiallar arasında ən yüksək ərimə temperaturuna (4215°C) malikdir. Bu elementlərin karbid və nitridləri bərk, oda və korroziyaya xüsusi davamlılığa malik, metal ərintilərinə qarşı inert maddələrdir.

Titan və onun analoqlarının əmələ gətirdiyi boridlər E_2B və EB metala bənzər daxilolma fazaları sırasına daxildirlər. Onlar bərkliyinə və ərimə temperaturlarına görə həmin elementlərin karbid və nitridlərindən geri qalırlar.

Titan və onun analoqlarının metallarla qarşılıqlı təsiri, onların dövri sistemdə yeri ilə müəyyən edilir. Belə ki, xassələrinə görə ona oxşar olan elementlərlə (Cr, V) titan, fasiləsiz bərk məhlullar əmələ

gətirir. Mn-Fe-Co-Ni sırasında titanla bərk məhlul əmələ gətirmə qabiliyyəti azalır və Fe_3Ti, FeTi tərkibli intermetallik birləşmələr əmələ gəlir. Co, Ni, Cu, Zn titanla analoji olaraq M_3Ti və MTi tipli birləşmələr əmələ gətirir.

Tətbiqi. Xəlitələrə müəyyən miqdarda titanın daxil edilməsi onların fiziki-kimyəvi xassələrini xeyli yüksəldir. Belə ki, poladın tərkibinə 0,1% titanın əlavə edilməsi onun bərkliyini və elastikliyini artırmış olur. Xəlitələrə sirkoniumun əlavə edilməsi onların bərkliyini və özlülüyünü yüksəldir. Bu səbəbdən titan və onun əsasında hazırlanmış ərintilər avia-, gəmiqayırma, kosmik texnikada geniş tətbiq edilir. Titan və sirkonium eyni zamanda leqilrəşdirici kimi qara və əlvan metallurgiya xəlitələrinə əlavə edilir.

Titan və sirkoniumun boridləri, nitridləri və karbidləri odadavamlı materialların hazırlanmasında tətbiq edilən əsas materiallardandır. Onların əsasında hazırlanmış detal və mexanizmlər sərt və aqressiv şəraitdə istifadə olunur.

Titan və sirkonium dioksidlərinin monokristalları yüksək sındırma əmsalına - 2,7 (almaz - 2,4) malikdirlər. Buna görə də onlardan zərgərlik işlərində istifadə edirlər. Süni üsulla yetişdirilmiş ZrO_2 və HfO_2 monokristalları zərgərlikdə geniş tətbiq edilən fianitlərdir. Bu oksidlər eyni zamanda çini-farfor sənayesində kimyəvi cəhətdən davamlı olan emalların, minaların hazırlanması üçün istifadə edilir. Titan dioksidi ağ mineral boyanın əsasını təşkil edir.

Vanadium yarım qrupu elementlərinə vanadium V, niobium Nb, tantal Ta və 105-ci süni element hassium Hs aiddir. Arsen yarımqrupunundan fərqli olaraq, vanadium yarımqrupu elementlərinin sıra nömrəsi ardıqca elektron örtüklərinin sıxlaşması baş verir. Bunun nəticəsində V→Nb→Ta sırasında birinci ionlaşma potensialı böyüyür. Lantanoid sıxlaşmasının təsiri niobium, tantalın atom və ion radius-

Cədvəl 14

Vanadium yarımqrup elementlərinin bəzi xassələri

	V	Nb	Ta	Hs
Yer qabığında miqdarı (% kütlə payı)	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-
Atom radiusu, nm	0,134	0,145	0,146	-
İon radiusu. nm	0,040	0,068	0,068	-
İonlaşma potensialı, V				
I_1: $E \rightarrow E^+ + e^-$	6,74	6,88	7,88	-
I_2: $E^+ \rightarrow E^{2+} + e^-$	15,13	13,48	12,70	-
I_3: $E^{2+} \rightarrow E^{3+} + e^-$	30,31	24,70	22,27	-
I_4: $E^{3+} \rightarrow E^{4+} + e^-$	48,35	37,70	33,08	-
I_5: $E^{4+} \rightarrow E^{5+} + e^-$	68,70	51,90	44,80	-
$I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5$	169,23	134,66	120,73	-
NEM	1,9	1,7	1,6	-
Ərimə temperaturu, °C	1900	2470	3000	-
Qaynama temperaturu,°C	3400	4760	5500	-
Sıxlıq, q/sm^3	0,835	-1,099	-	-
$E^0(E^{3+}_{(məh)}/E)$,V	-0,835	-1,099	-	-

larını bərabərləşməsinə səbəb olur. Elə məhz buna görə də onların xassələri çox oxşar olub, vanadiumdan fərqlənir. VB (5) qrup elementlərinin bəzi xassələri 14 saylı cədvəldə əks olunmuşdur.

Bu elementlərin elektron quruluşu aşağıdakı kimdir:

V - $[Ar]3d^34s^2$ Nb - $[Kr]4d^35s^2$ Ta - $[Xe]4f^{14}5d^36s^2$

Tantalın valent elektron konfiqurasiyasından əvvəl dolmuş $(n-2)f^{14}$ orbitalı mövcuddur. Vanadium üçün xarakter oksidləşmə dərəcələri +2, +3, +4 və +5-dir. Niobium və və tantal üçün ən davamlı oksidləşmə dərəci +5-dir.

Təbii birləşmələri. Yer qabığında bu elementlərin yayılması fərqlidir (V - $1,5 \cdot 10^{-2}$, Nb - $1 \cdot 10^{-3}$, Ta - $2 \cdot 10^{-4}$% kütlə payı). Vanadiumun Zn, Cu kimi elemetlərdən daha çox yayılmasına baxmayaraq, onun xüsusi iri həcmli yataqları yoxdur. O, müxtəlif silikat və politmetallik filizlərin tərkibinə daxil olur. Vanadiumun alümosilikatlar qrupuna aid olan ən yayılmış mineralı roskoelitdir $K(V,Al)_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$. Bundan başqa sulfid filizlərindən V_XS_y patroniti, sulvanidi Cu_3VS_4, alaiti $V_2O_3 \cdot H_2O$ kompleks vanadatlardan vanaditi $Pb_5(VO_4)_3Cl$, karnotiti $K(UO_2)VO_4$ göstərmək olar. Niobium ilə tantal demək olar ki, həmişə bir yerdə tapılırlar. Niobat-tantalat minerallarının tərkibi uyğun gəlir. Tantal ilə zəngin belə mineralın adı tantalat (Fe, Mn) $(TaO_3)_2$, niobiumla zəngin mineralın adı isə kolumbitdir (Fe, Mn)$(NbO_3)_2$. Niobiumun eyni zamanda tantalsız mineralları da məlumdur:

piroxlor $(Na,Ca,)_2(Nb,Ti)_2O_6(F,OH)$
və loparit $(Na,Ca,Ce...)_2(Nb,Ti)_2O_6$.

Tantalın sərbəst mineralları yoxdur.

Alınması. Vanadium yarımqrupu elementləri karbotermik, metallotermik və hidrogenotermik üsullarla alınır.

$V_2O_5 + 5Ca = 2V + 5CaO$

$K_2[NbF_7] + 5Na = Nb + 5NaF + 2KF$

$2TaCl_3 + 3H_2 = Ta + 6HCl$

Təmiz metalların alınması metalların yodidlərinin 1800°C temperatura qədər qızdırılmış W məftil üzərində termiki dissosiyasına əsaslanır. Bu zaman volframdan hazırlanmış nazik məftil üzərinə yüksək təmizlik dərəcəsinə malik olan metal kristalları toplanır.

$2EI_3 = 2E + 3I_2$

Fiziki və kimyəvi xassələri. Vanadium, niobium və tantal gümüşü – ağ rəngli, çətin əriyən metallardır. Bu metalların kristal qəfəsi həcmə mərkəzləşmiş kubdur.

Qarışığı olmayan təmiz metallar çox plastikdirlər. Az miqdarda müxtəlif qarışıqların olması (O, H, N, C və s.) metalların plastikliyini azaldır, bərkliyini və kövrəkliyini isə artırır.

Adi şəraitdə vanadium yarımqrupu elementləri davamlı oksid təbəqəsi ilə örtülmüş olur və bu səbəbdən onlar özlərini kimyəvi cəhətdən passiv metal kimi aparırlar. Vanadium soyuqda yalnız zərhəldə və qatı flüorid turşusunda həll olur. Qızdırdıqda o, nitrat və qatı sulfat turşuları ilə də reaksiyaya daxil olur. Niobium və tantal yalnız flüorid və flüorid turşusu ilə nitrat turşusunun qarışığında həll olurlar.

Bu baxımdan hər üç element üçün universal reagent flüorid turşusu ilə nitrat turşusunun qarışığıdır.

$3E + 21HF + 5HNO_3 = 3H_2[EF_7] + 5NO + 10H_2O$

Reaksiyanın mexanizminin araşdırılması göstərir ki, ilk mərhələdə flüorid turşusu metalların səthini qoruyan oksid təbəqəsini həll edir:

$E_2O_5 + 14HF = 2H_2[EF_7] + 5H_2O$

Sonradan qoruyucu təbəqədən azad olmuş metal, nitrat turşusu ilə reaksiya daxil olur

$$6E + 10HNO_3 = 3E_2O_5 + 10NO + 5H_2O$$

Hər üç metal qələvi məhlullarına qarşı davmlıdır. Lakin onlar qələvi ərintisi, xüsusən də oksidləşdiricilərin iştirakı ilə qələvilərlə fəal reaksiyaya daxil olurlar.

$$4E + 12KOH + 5O_2 = 4K_3EO_4 + 6H_2O$$

Vanadium yarımqrupu elementləri toz halında qızdırıldıqda oksigenlə reaksiyaya daxil olub. +5 oksidləşmə dərəcəli oksidlər əmələ gətirirlər:

$$4E + 5O_2 = 2E_2O_5$$

Niobium və tantaldan fərqli olaraq, vanadium VO_2 (V_2O_4) tipli oksid də əmələ gətirir. V_2O_5 yalnız təmiz oksigenlə yüksək temperaturlarda birbaşa qarşılıqlı təsir nəticəsində alınır.

V→Nb→Ta sırasında oksidlərin davamlılığı artır. Bu oksidlərin (E_2O_5) əmələ gəlmə entalpiyasının müqayisəsi bunu təstiq edir:

	V_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
ΔH^0_{298}, kC/mol	-1560	-1937	-2090

Vanadiumun aşağı oksidləşmə dərəcəli oksidləri də (VO, V_2O_3) məlumdur. Onları V_2O_5-in reduksiyası ilə almaq olar

$$V_2O_5 + 3H_2 = 2\ VO + 3H_2O$$

$$V_2O_5 + 2C = V_2O_3 + 2CO$$

Niobium və tantal üçün bu tipli oksidlər xarakter olmasa da Nb_2O_5 hidrogen mühitində yüksək temperaturda közərdildikdə NbO_2 ilə NbO

qarışığının alınması müşahidə edilir. Göstərilən oksidlərdən başqa, vanadium yarımqrupu elementləri üçün metallıq xassələrinə malik suboksidlər də xarakterdir (Nb_6O, Nb_2O).

Vanadium, niobium və tantalın tədrici olaraq oksigenlə oksidləşməsi zamanı yuxarıda adı çəkilən suboksidləri almaq olar:

$$E + O_2 \rightarrow E\text{-}O \rightarrow E_6O \rightarrow E_2O \rightarrow EO \rightarrow EO_2 \rightarrow E_2O_5$$

Burada E-O kimi qeyd olunmuş faza, qarşılıqlı təsir zamanı ilk növbədə əmələ gələn bərk məhlulun ifadəsidir. Oksidlərin müqayisəsi göstərir ki, E_6O, E_2O, EO metallıq parıltısına, metal keçiriciliyinə malik maddələrdir. EO_2-yarımkeçi, E_2O_5 isə sabit tərkibli, elektrik keçiriciliyinə malik olmayan maddədir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, oksidlərdə oksigenin miqdarı ardıqca birləşmədə metal əlaqəsinin payı azalır, kovalent əlaqəsinin payı isə artmış olur.

Vanadium oksidi (V), suda həll olaraq, zəif vanadium turşuları əmələ gətirir: HVO_3 -metalvanadat, H_3VO_4 - ortovanadat və $H_4V_2O_7$ - pirovanadat turşuları.

Nb_2O_5 və Ta_2O_5 vanadium (V) oksidindən fərqli olaraq suda həll olmurlar. V_2O_5 qələvilərlə asanlıqla reaksiyaya girərək vanadatlar əmələ gətirir:

$$V_2O_5 + 2KOH = 2KVO_3 + H_2O$$

V_2O_5 turşularla da reaksiyaya daxil olur. Lakin bu reaksiyalarda o, özünü bəzi hallarda əsasi xarakterli oksid kimi yox, oksidləşdirici kimi aparır. Belə ki, qatı xlorid turşusu ilə qarşılıqlı təsir Cl_2 alınması ilə müşayət edilir.

$$V_2O_5 + 6HCl = 2\ VOCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

Duru xlorid turşusu ilə reaksiyaya girdikdə isə V_2O_5, amfoter xassələrini biruzə verir:

$$V_2O_5 + 2HCl = VO_2Cl + H_2O$$

Beləliklə zəif turş mühitdə vanadium üçün (+5) oksidləşmə dərəcəsi daha davamlı olduğundan o, özünü oksidləşdirici kimi aparmır. Eyni zamanda qeyd etmək lazımdır ki, turş mühitdə V^{+4} və V^{+5} kationları deyil, onların oksotörəmələri yəni vanadillər əmələ gəlir.

Nb_2O_5 ,Ta_2O_5 turşu və qələvi məhlulları ilə reaksiyaya daxil olmurlar. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi yalnız HF onları flüorkomplekslər şəklində məhlula keçirə bilir.

$$Nb_2O_5 + 14HF = 2H_2[NbF_7] + 5H_2O$$

Niobat və tantalatların alınması üçün Nb_2O_5 və Ta_2O_5 qələvi və qələvi metal karbonatları və hidrosulfatları ilə əritmək lazımdır.

$$E_2O_5 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3EO_4 + 3CO_2$$

$$E_2O_5 + 2NaOH = 2NaEO_3 + H_2O$$

$$E_2O_5 + 6KHSO_4 = 2K_3EO_4 + 3H_2O + 6\ SO_3$$

Vanadat, niobat və tantalat anionları izopolibirləşmələr əmələ gətirmək xassəsinə malikdirlər. Məsələn, vanadium üçün meta- və orto-vanadatlardan başqa, divanadat, trivanadat, tetravanadat, pentavanadat, heksovanadat və s. polivanadatların mövcudluğu xarakterdir.

Meta-vanadat turşusu sirkə turşusu kimi zəif turşudur. Onun üçün həm turşu və həm də əsasi tipdə dissosiasiya etmək ehtimalı eynidir:

$$H^+ + VO_3^- \leftrightarrow HVO_3 \leftrightarrow VO_2^+ + OH^-$$

Bu turşunun, qələvi metal və ammonium duzları müstəsna olmaqla, başqa bütün duzları suda pis həll olur. Ən geniş yayılmış duzu olan ağ rəngli ammonium vanadat NH_4VO_3 suda həll edildikdə rəngini dəyişərək narıncı olur. Bu ionunun trimerləşməsi ilə əlaqədardır:

$$3VO_3^- \rightarrow V_3O_9^{3-}$$

Turş mühitdə bu proses bir az da dərinləşir və izopolituršuların anionları (heksovanadat) əmələ gəlir, məhlulun rəngi daha intensivləşərək al-qırmızıya çevrilir:

$$2V_3O_9^{3-} + 4H^+ \rightarrow 2H_2O + V_6O_{16}^{2-}$$

Niobium və tantal da məhlulda polioksoanionlar əmələ gətirirlər. Bu anionların tərkibi mühitin pH-dan asılı olur.

VB qrup elementlərinin piro- və orto oksoanionları əsasi mühitdə mövcud olur.

$$2V_3O_9^{3-} + 6OH^- = 3H_2O + 3V_2O_7^{4-}$$

$$V_2O_7^{4-} + 2OH^- = H_2O + 2VO_4^{3-}$$

V(V)→Nb(V)↔Ta(V) sırasında hidroksidlərin əsasi xassələri güclənir. Bu birləşmələrin uyğun törəmələri mövcuddur. Məsələn, vanadium üçün VO_2NO_3, VO_2ClO_4, $VO(NO_3)_3$, $VO(ClO_4)_3$, $V_2O(SO_4)_4$, niobium üçün $Nb_2O_4SO_4$, $Nb_2O_3(SO_4)_2$, $Nb_2O(SO_4)_4$, tantal üçün isə hətta normal tantal sulfat $Ta_2(SO_4)_5$ məlumdur. Bu elementlərin zəif əsasi xassəli olması onların duzlarının asanlıqla hidroliz etməsini izah edir.

Vanadium yarımqrupu elementləri peroksobirləşmələr əmələ gətirmə xassəsinə malikdirlər. V_2O_5 qüvvətli qələvi mühitdə hidrogen peroksidlə reaksiyaya daxil olaraq peroksobirləşmələr əmələ gətirir.

$$V_2O_5 + 8H_2O_2 + 6KOH = 2K_3[V(O_2)_4] + 11H_2O$$

$$V + 2H_2O_2 = [VO_2(O_2)_2]^{3-} + 2H_2O$$

$[VO_2(O_2)]^{3-}$ - sarı, $[V(O_2)_4]^{3-}$ - tünd bənövşəyi, $[Nb(O_2)_4]^{3-}$ və $[Ta(O_2)_4]^{3-}$ - rəngsizdir. Bərk halda bu birləşmələr davamlıdırlar.

Turşuların təsiri altında peroksovanadatlar parçalanır, peroksoniobat və peroksotantalatlar isə HEO_4 tipli peroksoturşulara çevrilirlər.

V_2O_5-in hidrogenperoksidlə neytral mühitdə qarşılıqlı təsiri nəticəsində VO_6^- ionu, turş mühitdə isə VO_3^+ kationu, əsasi mühitdə isə bənövşəyigöy rəngli VO_8^{3-} ionu əmələ gəlir. Sərbəst şəkildə peroksovanadat turşuları ayrılmamışdır. V_2O_5 oksidləşmə reaksiyalarında yüksək katalitik aktivlik göstərməsi aralıq məhsul kimi peroksobirləşmələrin əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Bu birləşmələr parçalanaraq oksidləşdirici rolunu oynayırlar.

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi niobium və tantaldan fərqli olaraq vanadium üçün xarakter olan oksidləşmə dərəcəlindən biri də +4-dür. Qüvvətli turş mühitdə bu oksidləşmə dərəcəsi (+5) - dən daha davamlıdır. Vanadiumun (IV) geniş yayılmış törəmələrindən göy rəngli VO_2, qəhvəyi VF_4, qonur-qırmızı rəngli özlü maye VCl_4, oksohalogenidləri $VOHal_2$ göstərmək olar. VO_2, vanadium (V)-oksidin hidrogenlə ehtiyatla aparılan reduksiya reaksiyasından almaq olar. VCl_4 almaq üçün vanadiumu və ya ferrovanadiumu xlorla birbaşa oksidləşdirir, yaxud da közərdilmiş V_2O_5-ə CCl_4 ilə təsir edirlər. $VHal_4$ tipli birləşmələr əsasi halognidlərlə reaksiyaya girmir. Onlar asanlıqla hidrolizə uğrayaraq vanadilhalogenidlərə çevrilirlər.

$$VCl_4 + H_2O = VOCl_2 + 2HCl$$

Vanadilhalogenidlər əsasi halogenidlərlə kompleks birləşmələr ($K_2[VOF_4]$, $(NH_4)_3[VOF_5]$ və s.) əmələ gətirilər.

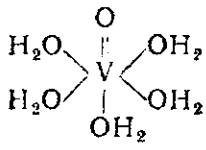
Vanadium (IV) oksidinin əsasi xassələri V_2O_5-ə nisbətən daha aydın şəkildə özünü göstərir. VO_2 turşularla reaksiyaya girərək vanadil (VO^{2+}) ionunun törəmələrini əmələ gətirir:

$$VO_2 + 2HCl = VOCl_2 + H_2O$$

Qeyd etmək lazımdır ki, əmələ gələn duzlar akvakomplekslər şəklindədir.

$$VO_2 + 2H^+ + 4H_2O = [VO(OH_2)_5]^{2+}$$

Oksovanadil qrupu VO^{2+} çox davamlıdır. Bu isə VO əlaqəsinin ikiqat əlaqəyə yaxınlaşması ilə əlaqədardır.



Başqa qüvvətli turşularla da VO_2 uyğun birləşmələri verir: $VOSO_4$, $VO(NO_3)_2$ və s. Bu birləşmələr sulu məhlulda hidrolizə uğrayırlar.

$$VO(NO_3)_2 + H_2O = VO_2 + 2HNO_3$$

VO_2-nin əsasi xassələri V_2O_5-ə nisbətən daha qüvvətli olduğundan, aydındır ki, onun turşuluq xassələri V_2O_5-dən daha zəif olacaqdır. VO_2-nin qüvvətli qələvilərlə qarşılıqlı təsiri zamanı müxtəlif tərkibli hipovanadatlar yaranır. Bu hipovanadat (oksovanadatlar) ionunun izopolibirləşmələr əmələ gətirmə xassəsi ilə əlaqədardır.

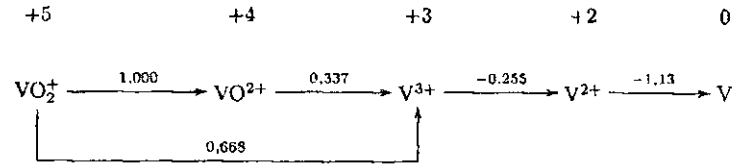
$$4VO_2 + 2KOH = K_2[V_4O_9] + H_2O$$

Hipovanadat turşusu H_2VO_3 sərbəst halda mövcud deyil. Lakin bu, turşu xassələrinə görə karbonat və metasilikat turşusu ilə müqayisə edilir.

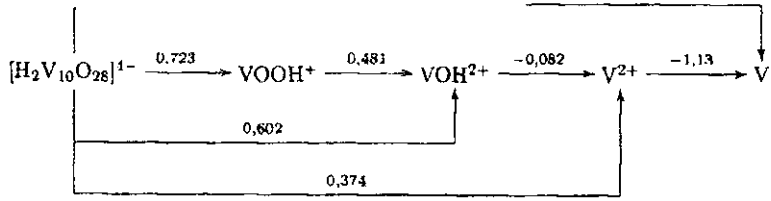
Vanadium (V) ortovanadat ion VO_4^{3-} və polivanadat ionlar şəklində mövcud olur, pH-ın çox kiçik qiymətlərində məhlulda mövcud olan, əsas kation dioksovanadium (V) VO^{2+} kationudur. Vanadium (V) birləşmələri oksidləşdirici xassələrə malikdir. Bu səbəbdən onun başqa oksidləşmə dərəcəli birləşmələri də maraq doğurur. 5-ci qrupun ilk elementi olan vanadium bir neçə oksidləşmə dərəcəsi göstərir.

Vanadium üçün V(IV) və V(V) ən geniş yayılmış oksidləşmə dərəcələridir. Əsasən donor xassəli oksigen atomları və polyarlaşan liqandlar ilə koordinasiya olunur. Sadə V^{4+} və V^{5+} ionları məlum deyil. Vanadil ionu $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ və beşvalentli vanadium saxlayan müxtəlif polimer hissəciklər $[VO_3(OH)]^{2-}$ $[V_2O_6(OH)]^{3-}$, $[VO_2(OH)_2]^-$ tetraedrik quruluşa malik vanadat ionundan alınır.

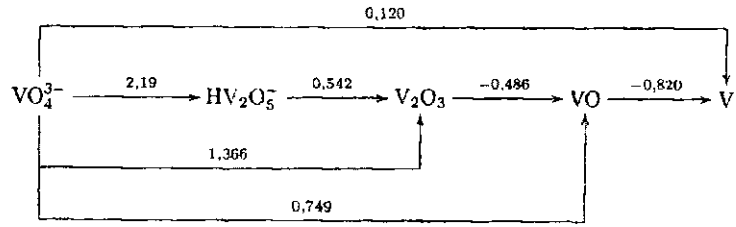
Turş mühit



Zəif turş mühit, pH təxminən 3,0-3,5



Qələvi mühit



Bu ion qüvvətli qələvi mühitdə (pH >12) mövcud olur, pH-ın qiyməti 7-dən kiçik olduqda V_2O_5 şəklində çökür. Bütün V(V) hissəcikləri, görünür ki, pervanadat ionunun (VO_2^+) hidroksil körpücükləri saxlayan beşkoordinasiyalı törəmələridir. V(IV) kompleksləri adətən vanadil ionu (VO_2^+) saxlayır və kvadrat vəyv tetraqonal piramida quruluşuna malik olur (məs., $[VO(asas)_2]$. Bu, oksigen atomları ilə koordinasiya olunan xelat xassəli liqandlarla əmələ gələn komplekslərin steriokimyasının əsas xüsusiyyətlərini müəyyən edir: $[VO(C_2O_4)_2]^{2-}$ $[VO(C_2O_4)(OH_2)_2]$. Bir sıra hallarda zəif donor xassəli qruplar altıncı vəziyyətdə kordinasiya olunur və təhrif olunmuş oktaedrik quruluş əmələ gəlir: $[VO(asas)_2py]$, $[VO(asas)_2(imid)]$.

Niobium və tantal üçün dioksidlər EO_2, oksohalogenidlər $EOHal_2$, tetrahalogenidlər $EHal_4$ məlumdur. Bu birləşmələrdə metal-metal əlaqəsi yarandığından, onları klasterlər qrupuna aid edirlər.

Quruluşuna görə V(III) oksidi Cr(III) və Al(III) oksidlərinə çox oxşardır. Dəyişkən tərkibə malik olan bu birləşmənin formulu $VO_{1,6-1,8}$. V(III) birləşmələrinin qələvilərlə qarşılıqlı təsirindən yaşıl rəngli $V(OH)_3$ ($V_2O_3 \cdot nH_2O$) alınır. Bu maddələr amfoter xassəlidirlər. V_2O_3 və $V_2O_3 \cdot nH_2O$ turşularda həll olaraq akvakomplekslər əmələ gətirir.

$$V_2O_3 + 6OH_3^+ + 3H_2O = 2[V(OH_2)_6]^{3+}$$

Akvakomplekslər $[V(OH_2)_6]^{3+}$ və onların törəmələri olan kristalhidratlar $VCl_3 \cdot 6H_2O$, $VI_3 \cdot 6H_2O$ və s. yaşıl rənglidirlər. Vanadium zəylərinin $M^{+1}[V(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ bərk halda rəngi bənövşəyi, məhlulda isə yaşıldır. Qüvvətli reduksiyaedici olan $Ta(OH)_3$ su ilə qaynadıldıqda onu parçalayaraq hidrogen ayırır.

$$Ta(OH)_3 + 2H_2O = Ta(OH)_5 + H_2$$

Qara rəngli VO ($VO_{0,9-1,3}$) metallıq parıltısına və elektrik keçiriciliyinə malik olan maddədir. Su ilə reaksiyaya daxil olmur. Lakin əsasi xassəli maddə kimi turşularla asanlıqla reaksiyaya girir.

$$VO + 2HCl + 5H_2O = [V(OH_2)_6]Cl_2$$

$[V(OH_2)_6]^{2+}$ ionu və ona uyğun gələn kristal hidratlar ($VSO_4 \cdot 6H_2O$, $VSO_4 \cdot 7H_2O$, $VCl_2 \cdot 6H_2O$) bənövşəyi rənglidirlər.

V(II)-nin törəmələri qüvvətli reduksiyaedici olduqlarından asanlıqla V(III) çevrilirlər. Bu zaman onların rəngi bənövşəyidən yaşıla keçir. Vanadiumun oksiləşmə dərəcəsi +2-dən +5 qədər dəyişdikdə onun reduksiyaedici xassələri zəifləyir və əksinə oksidləşdirici xassələri artır. Turş mühitdə V(V) birləşmələrininV(II) qədər Zn ilə reduksiyası prosesində vanadium birləşmələrinin aldığı bütün rəngləri müşahidə etmək olar.

$VO_3^- \rightarrow V_4O_9^{2-} \rightarrow VO^{2+} \rightarrow V^{3+} \rightarrow V^{2+}$

narıncı-qırmızı — göy — göy — yaşıl — bənövşəyi

Halogenidlər. $EHal_5$ tipli birləşmələrdən vanadium pentaflüorid VF_5, niobium pentaflüorid NbF_5, pentaxlorid $NbCl_5$, pentabromid $NbBr_5$, tantal pentaflüorid TaF_5, pentaxlorid $TaCl_5$, pentabromid $TaBr_5$, pentayodid TaI_5 məlumdur. Bunların hamısı asanlıqla hidrolizə uğrayan bərk maddələrdir:

$$EHal_5 + H_2O = EOHal_3 + 2HCl$$

$$2EHal_5 + 5H_2O = E_2O_5 + 10HHal$$

Əsasi halogenidlərlə $EHal_5$ kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər.

$$KF + EF_5 = K[EF_6] \text{ k. ə.= 6; } sp^3d^2 \text{ hibrid vəziyyəti}$$

$$TaF_5 + 2\,NaF = Na_2[TaF_7] \text{ k. ə. =7; } sp^3d^3 \text{ hibrid vəziyyəti}$$

$EHal_5$ birləşmələrini V, Nb, Ta metalları ilə reduksiya etdikdə aşağı oksidləşmə dərəcəsinə malik olan halogenidlər alınır. Bu tipli halogenidlər əsasən vanadium üçün xarakterdir: VF_4, VCl_4, VF_3, VCl_3, VBr_3, VF_2, VCl_2, VBr_2, VI_2.

Buxar halında pentahalogenidlər monomer şəklində mövcud olurlar. Bu birləşmələrdə mərkəzi atom sp^3d-hidrid vəziyyətində olur. $NbCl_3$ və $TaCl_3$ dəyişkən tərkibli maddələrdir: $NbCl_{2,6-3,1}$, $TaCl_{2,9-3,1}$

Sulfidlər. Vanadiumla kükürdün birbaşa qarışılıqlı təsirindən alınmış V-S sistemində üç sulfid VS, VS_3 və VS_4 mövcud olur. V_2S_5 dolayı üsul ilə alınır:

$$NH_4VO_3 + 4(NH_4)_2S + 3H_2O = (NH_4)_3VS_4 + 6NH_4OH$$

İnert atmosferdə ammonium tiovanadatın $(NH_4)_3VS_4$ termiki parçalanması nəticəsində V_2S_5 alınır.

$$2(NH_4)_3\ VS_4 = 6NH_3 + 3H_2S + V_2S_5$$

V_2S_5 qara rəngli toz şəklində suda həll olmayan bərk maddədir. Qələvilərldə asanlıqla həll olaraq tioduzlar əmələ gətirir. İnert atmosferdə qızdırıldıqda parçalanır:

$$V_2S_5 = V_2S_3 + S_2$$

VS_4 VS_5 polisulfid zəncirli birləşmələrə aiddir. Bu maddələr qızdırıldıqda kükürd ayıraraq aşağı oksidləşmə dərəcəli sulfidələrə çevrilirlər

$$VS_5 \rightarrow VS_4 \rightarrow VS_2 \rightarrow VS_{1,5}(V_2S_3)$$

Niobium və tantal kükürdlə mono- və disulfid (ES; ES_2), tantal isə həm də TaS_3 kimi birləşmə əmələ gətirir.

Nitridlər. EN tipli birləşmələri, toz şəkilli metal və ya onların oksidələrinin ammoniyak axınında qızdırmaqla alırlar:

$$V_2O_5 + 4NH_3 = 2VN + H_2 + N_2 + 5H_2O$$

$$2Ta + 2NH_3 = 2TAN + 3H_2$$

VN, NbN, TaN, Nb_2N, Ta_2N çətin əriyən ($t_{ər}$ = 2050-3090°C) suya və turşulara qarşı davamlı maddələrdir. Niobium və tantal nitridləri hətta zərhəldə də həll olmurlar.

Hidridlər. EH tipli hidridlər boz və qara rəngli metalabənzər kövrək dəyişkən tərkibli maddələrdir. Kimyəvi cəhətdən davamlı olan hidridlər su və duru turşularla reaksiyaya girmirlər.

Vanadium və onun analoqları yüksək temperaturda fosfor, arsen, stibium ilə reaksiyaya daxil olurlar.

Vanadium yarımqrupu elementlərinin silisidləri, karbidləri, boridləri çətin əriyən, yüksək bərkliyə malik, kimyəvi cəhətdən davamlı maddələrdir.

Vanadium, niobium və tantal öz aralarında və dövri sistemdə onlara yaxın yerləşən (dəmir fəsiləsi elementləri, titan və xrom) metallarla bərk metallik məhlullar əmələ gətirirlər. Qarşılıqlı təsirdə olan metalların elektron quruluşunda fərq artdıqca bərk məhlulların yox, intermetallik birləşmələrin əmələ gəlmə ehtimalı artır (Co_3V, Fe_3V, Ni_3V, Al_3V və s.). Vanadium və onun analoqlarının əmələ gətirdiyi intermetallik birləşmələr, xəlitələrin fiziki-kimyəvi xassələrini yüksəkdir. Niobium və tantalın karbid, nitrid, silisid və boridləri əsasında hazırlanmış xəlitələr özünün bərkliyi, kimyəvi cəhətdən inertliyi və istiyə davamlı olması ilə fərqlənir.

Tətbtqi. Vanadium yarımqrupu elementlərinin son zamanlara qədər əsas tətbiq sahəsi qara və əlvan metallurgiya idi. Bu metallar leqirləşdirici əlavələr kimi istifadə olunur və xəlitələrin aqressiv mühitdə korroziyay davamlılığını artırır.

Unikal xassələrə malik olan tantal, canrı toxumalara qıcıqlandırıcı təsir göstərmədiyindən ondan cərrahiyədə zədələnmiş sümük toxumalarının bərpasında,dəyişdirilməsində və bərkidilməsində istifadə edirlər.

Vanadium yarımqrupu elementlərinin digər tətbiq sahəsi onların baş oksidlərinin bir sıra oksidləşmə reaksiyalarında katalitik aktivlik göstərməsi ilə əlaqədardır. Onların katalitik aktivliyi platin ilə müqayisə olunduğu halda, katalitik zəhərlərə qarşı davamlılığı və ucuzluğu bu katalizatorları iqtisadi cəhətdən səmərəliliyini müəyyən edir.

Vanadium və onun analoqlarının əmələ gətirdiyi bir sıra mürəkəb maddələr və xüsusən də bəzi metalların (Ca, Y, Eu və s.) vanadatları lazer texnikasında özünün tətbiq sahəsini tapmışdır.

XROM YARİMQRUPU ELEMENTLƏRİ

Dövri sistemin VIB (6 qrup) yarımqrupuna xrom Cr, molibden Mo, volfram W daxildir. Onlar d – elementlər sırasının ortasına yaxın yerləşirlər. Bu elementlərdə d^5-elektron konfiqurasiyası xüsusi stabilliyə malik olduğundan, xrom və molibden atomlarında elektron uçurumu baş verir, bu səbəbdən də onların valent elektron formulu $(n-1)d^5 ns^1$ olur. VIB(6) qrup elementlərinin elektron quruluşu aşağıda göstərilmişdir:

Cr - $[Ar]3d^54s^1$ Mo - $[Kr]4d^55s^1$ W - $[Xe]4f^{14}5d^46s^2$

Cədvəl 15

Xrom yarımqrup elementlərinin bəzi xassələri

	Cr	Mo	W
Yer qabığında miqdarı (% kütlə payı)	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Atom radiusu, nm	0,127	0,139	0,140
İon radiusu, nm	0,035	0,065	0,069
İonlaşma potensialı, V			
I_1: $E \rightarrow E^+ + e^-$	6,8	7,1	8,0
I_2: $E^+ \rightarrow E^{2+} + e^-$	16,5	16,1	14,1
I_3: $E^{2+} \rightarrow E^{3+} + e^-$	31,0	27,1	24,1
I_4: $E^{3+} \rightarrow E^{4+} + e^-$	49,6	46,4	35,5
I_5: $E^{4+} \rightarrow E^{5+} + e^-$	73,0	61,2	47,7
I_6: $E^{5+} \rightarrow E^{6+} + e^-$	90,6	68,0	61,0
$I_1+I_2+I_3+I_4+I_5+I_6$	267,5	225,9	190,4
NEM	1,6	1,8	1,7
Ərimə temperaturu, °C	1875	2620	3395
Qaynama temperaturu, °C	2680	4630	5680
Sıxlıq, q/sm^3	7,19	10,22	19,35
$E^o(E^{3+}_{(məh)}/E)$, V	-0,744	-0,20	-

Volframın valent elektron konfiqurasiyasından əvvəl $4f^{14}$ elektron örtüyü olduğundan, onun xassələrinə lantanoid sıxlaşmasının xüsusi təsiri olur. Volframın valent elektron konfiqurasiyası $(n-1)d^4\ ns^2$ kimidir.

VIB (6) qrup elementlərinin və onların əmələ gətirdiyi bəsit maddələrin bir sıra xassələri 15 saylı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi bu elementlərin birinci ionlaşma potensialları (I_1) Cr→Mo→W sırasında artır. Bu isə həmin elementlərin əmələ gətirdiyi bəsit maddələrin kimyəvi nəcibliyinin artmasına (Cr→W) dəlalət edir. Cr və Mo üçün ikinci ionlaşma potensiallarının (I_2) qiyməti təxminən eynidir. W üçün isə I_2 daha kiçik ədədi qiymətlərə malikdir. Bunun izahını elektron konfiqurasiyasına əsasən vermək olar. Cr və Mo elementləri üçün ns səviyyəsindən elektronun (*n*- 1)d səviyyəsinə uçurumu olduğundan, ikinci elektronun ayrılması (E^{2+} ionunun əmələ gəlməsi üçün), axırdan əvvəlki d-səviyyəsindən qoparılan elektronun enerjisi ilə xarakterizə edilir. Volfram üçün isə ikinci qoparılan elektron da birinci kimi *ns* elektronudur. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, Cr və Mo (+2) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri oxşar olmalıdır. Əksinə, altıncı ionlaşma potensialı (I_6) və altı ionlaşma potensiallarının cəmi Mo və W üçün yaxın olduğundan bu elementlərin (+6) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri oxşar xassəli olmalıdır.

İonlaşma potensialları atom və ion radiuslarının, nisbi elektrmənfiliklərinin qiymətlərindəki dəyişikliyinin xarakteri göstərir ki, Cr→Mo→W sırasında elementlərin kimyəvi aktivliyi azalır. Bu elementlər üçün xarakter oksidləşmə dərəcəsi +6-dır. Bununla yanaşı xrom +3; molibden isə +4 oksidləşmə dərəcəsinə malik olan davamlı birləşmələr əmələ gətirir. Xrom və onun analoqları üçün +1, +2, +4, +5 oksidləşmə dərəcəli az davamlı birləşmələr də məlumdur. Volframın xassələrinə lantanoid sıxlaşması təsir etdiyindən W və Mo atomlarının radiusları çox yaxındır. Bu səbəbdən də onların xassələri biri-birinə çox oxşar olub, xromdan fərqlənir. Yarımqrup daxilində ionlaşma potensialları atom radiusları, standart elektrod potensiallarının qiymətlərinin xarakteri elementlərin kimyəvi xassələrini, onların aktivliyinin Cr→Mo→W sırasında azalması müəyən edir.

Bu elementlər cüt saylı olduqlarından onların izotopları çoxdur: xrom üçün - 4, molibden üçün - 7, volfram üçün isə - 5 izotop məlumdur.

Təbiətdə yayılması. Yer qabığında VIB qrup elementlərinin kütlə payı ilə miqdarı: Cr- 0,03, Mo- 3•10-4, W- 3•10-4% kimidir. Təbiətdə yalnız birləşmələr şəklində rast gəlirlər. Əsas filizləri oksidlər, sulfidlər və çətin həll olan duzlardır. Belə minerallara misal olaraq, xrom üçün $FeO•Cr_2O_3$ - xromiti, krokoiti - $PbCrO_4$, molibden üçün MoS_2 - molibdeniti, volfram üçün isə volframiti - $Fe_xMn_yWO_4$, şeeliti - $CaWO_4$, ştolsiti - $PbWO_4$ və s. göstərmək olar.

Alınması. Xrom, molibden və volfram təbii birləşmələrindən təmiz metal və ya onların dəmirlə xəlitələri (ferroxrom, ferromolibden. ferrovolfram) şəklində alınır. Bu xəlitələr poladın leqirləşməsində geniş istifadə edilir. Qara metallurgiya üçün təmiz metalların alınmasının xüsusi əhəmiyyəti olmadığından xrom yarımqrupu elementləri dəmir filizləri ilə bərabər karbotermik reduksiyaya uğradılır və beləliklə ferrometal xəlitələri alınır.

$$FeO \cdot Cr_2O_3 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO$$

$$FeO + MoO_3\ (WO_3) + 4C = Fe + Mo\ (W) + 4\ CO$$

Təmiz Cr alümotermik, təmiz Mo və W isə hidrogenlə reduksiya üsulları ilə alınır.

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr \qquad \Delta H^0 = -\ 498{,}8\ kC$$

$$EO_3 + 3H_2 = E + 3H_2O$$

Bu üsüllarla alınan metal toz , yaxud məsaməli struktura malik olur. Kompakt metalların alınması üçün yuxarıda göstərilən üsul ilə alınmış metal vakuum altında əridilir. Molibden və volframın alınma texnologiyası daha mürəkkəb proses olub, ilkin filizin tərkibindən

asılıdır. Prosesin ilk mərhələsində filizlər zənginləşdirilir və oksidlərə EO_3 (E - W, Mo) çevrilir. MoO_3 almaq üçün flotasiya üsulu ilə 70%-li MoS_2 əldə edilir və oksigen mühitində yandırılır.

$$2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$$

WO_3 almaq üçün volframlı filizlər (Fe, Mn)WO_4 və ya $CaWO_4$ natrium karbonat və qum ilə əridilərək natrium volframata Na_2WO_4 çevrilir.

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2WO_4 + CaSiO_3 + CO_2$$

Sonradan Na_2WO_4 suda həll edilərək qarışıqlardan ayrılır və yenidən $CaCl_2$ ilə $CaWO_4$ şəklində çökdürülür. Kalsium volframata qatı xlorid turşusu ilə təsir edərək çətin həll olan volframat turşusu H_2WO_4 alınır.

$$CaWO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + CaCl_2$$

Volframat turşusu isə közərdilərək WO_3 çevrilir.

$$H_2WO_4 = WO_3 + H_2O$$

Alınan metal oksidlərindən MoO_3 və WO_3, yuxarıda qeyd edildiyi kimi hidrogen və ya metaltermik üsul ilə Mo və W alınır.

Fiziki və kimyəvi xassələri. Sərbəst halda xrom və onun analoqları gümüşü - ağ rəngli paramaqnit xassəli, yüksək ərimə temperaturuna malik metallardır. Volfram ən çətin əriyən metaldır (3410°C). Təmiz halda metallar plastikdirlər. Bu metallar arasında yalnız xrom geniş temperatur intervalında nazik oksid təbəqəsi hesabına passivləşir. Molibden və volfram passivləşmə xassəsinə malik olmaması özünü xüsusən yüksək temperaturlarda göstərir. Belə ki, molibden və volfram oksidləri, bu metalların ərimə temperaturlarından aşağı temperaturda uçucu xassələrə malik olurlar. Elə bu səbəbdən də molibden

və volframdan hazırlanan konstruksion materiallar yüksək temperaturlu proseslərdə tətbiq edildikdə mühafizə edici örtüklərlə təchiz olunmalıdırlar.

Gərginlik sırasında Cr, Mo və W hidrogendən əvvəl yerləşməsinə baxmayaraq onlar adi şəraitdə az fəaldırlar. Xrom duru $HClO_4$ və H_2SO_4 ilə reaksiyaya daxil olduğu halda, molibden onlara qarşı davamlıdır. Qatı H_2SO_4, HNO_3 və zərhəl adi şəraitdə xromu passivləşdirir. Qızdırdıqda tsə onlar xromu, Cr(III) duzlarına, molibdeni isə molibdenat turşusuna qədər oksidləşdirir:

$$2Cr + 6H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

$$Mo + 2HNO_3 + H_2O = H_2MoO_4 \cdot H_2O + 2NO$$

$$Cr + 4HNO_{3(q)} = Cr(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

$$Cr + HNO_3 + 3HCl = CrCl_3 + NO + 2H_2O$$

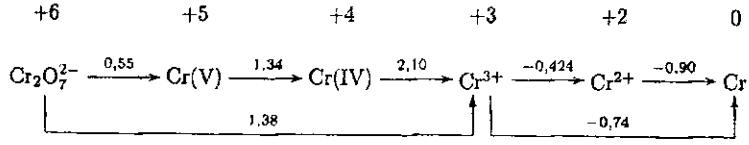
Volfram, zərhəl və nitrat ilə flüorid turşularının (HNO_3 + HF) qarışığından başqa, bütün turşulara qarşı davamlıdır:

$$W + 6HNO_3 + 8HF = H_2[WF_8] + 6NO_2 + 6H_2O$$

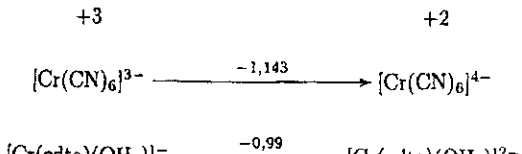
Xrom (VI) qüvvətli oksidləşdirici xassələr göstərir. Xrom və Cr(II) birləşmələri qüvvətli reduksiyaedici xassələrə malikdir. Cr(II) kationu asanlıqla alıb, kompleksəmələgətirmə və pis həll olan duzlarını çökdürməklə stabilləşdirmək olar. Xromun ən davamlı oksidləşdirmə dərəcəsi +3-dür. Xrom (VI) birləşmələri turş mühitdə qüvvətli oksidləşdiricilərdir (dixromat ion $Cr_2O_7^{2-}$). Onların oksidləşdirici xassələri qələvi mühitdə (xromat ion CrO_4^{2-}) xeyli zəifləyir.

Sulu məhlullarda sadə ion şəklində yalnız Cr(II) və Cr(III) ionu mövcud olur. Cr(IV) və Cr(VI) asanlıqla disproporsionlaşaraq Cr(III) və Cr(VI) çevrilirlər. Maksimal oksidləşmə dərəcəsində xrom oksohissəciklər şəklində mövcud olur: CrO_3,$Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, CrO_2F_2və s.

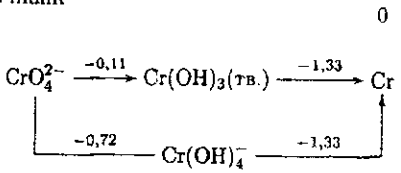
Turşu mühit



Neytral mühit



Qələvi mühit



Cr(II) birləşmələri qüvvətli reduksiyaedici olduğundan, oksigensiz şəraitdə sulu məhlullarda mövcud olurlar. Onlar üçün təhrif edilmiş oktaedrik əhatə $[(Cr(NCS)_6]^+$, $[Cr(CN)_6]^+$ xarakterdir. Lakin asanlıqla dimer şəkilli, davamlı xrom (II) asatat kompleksini $[Cr_2(OCOCH_3)_4]$-sintez etmək mümkündür.

Cr(III) kompleksləri ən davamlı və mühüm əhəmiyyətə malik oksidləşmə dərəcəsidir.Bu birləşmələr adətən düzgün oktaedrik quruluşa malik olurlar. Xrom(III) –ün oksigen və azot atomları ilə koordinasiya olunan liqandlarla çoxsaylı kompleksləri məlumdur. 3d-Bloku elementləri arasında Co(III) –la yanaşı, Cr(III) də kinetik cəhətdən inert olan komplekslər əmələ gətirir.

Xrom, molibden və volfram oksidləşdiricilərin iştirakı ilə qələvilərlə əridildikdə uyğun xromatlar, molibdenatlar və volframatlar əmələ gətirirlər:

$$E + NaOH + O_2 = Na_2EO_4 + H_2O$$

$$E + NaOH + KNO_3 = Na_2EO_4 + KNO_2 + H_2O$$

Bu metallar qələvi məhlullarında demək olar ki, həll olmurlar. Yüksək temperaturda xrom özündə hidrogeni həll edir. Molibden və xüsusən də volfram hidrogeni udmurlar. Bu elementlər üçün qeyri-metallar ilə müxtəoif birləşmələr əmələ gətirmək xarakterdir. Belə ki, onlar metallik hidridlər, boridlər, karbidlər, nitridlər, oksidlər, halogenidlər, silisidlər, sulfidlər və s. birləşmələr əmələ gətirirlər. Bundan başqa xrom və onun analoqları metalların çoxu ilə bərk məhlullar yaxud da intermetallik birləşmələr yaradır.

Xarakteristik birləşmələri. Xrom, molibden və volfram oksigenlə müxtəlif oksidləşmə dərəcəli birləşmələr əmələ gətirir: CrO, Cr_2O_3, CrO_2; CrO_3; MoO_2, Mo_2O_5, MoO_3; WO_2, WO_3. Oksidləşmə dərəcəsi artıqca, oksidlərin əsasi xassələri zəifləyir və onların turşuluq xarakteri güclənir. Məsələn: CrO - əsasi, Cr_2O_3 - amfoter, CrO_3 isə turşu xassəli maddələrdir. Cr - Mo - W sırasında yüksək oksidləşmə dərəcəli birləşmələrin stabilliyi artır.

Xromun +2 oksidləşmə dərəcəli birləşmələri CrS, CrO, $CrSO_4 \cdot H_2O$; $CrCl_2$ və s. reduksiyaedici xassələrə malikdirlər. Cr^{2+}-ionunun reduksiyaedicilik qabiliyyəti o qədər yüksəkdir ki, o aşağıdakı sxem üzrə hidrogeni sıxışdırıb çıxara bilir:

$$2Cr^{2+} + 2H^+ = 2Cr^{3+} + H_2$$

$$2CrCl_2 + HCl = 2CrCl_3 + H_2$$

Cr^{2+} kationu suyu tədricən parçalayır:

$$2CrCl_2 + 2H_2O = 2CrOHCl_2 + H_2$$

və havanın oksigeninin iştirakı ilə oksidləşir

$$2CrCl_2 + 4HCl + O_2 = 2CrCl_3 + H_2O$$

Xrom (III) oksidi Cr_2O_3 suda, turşu və qələvilərdə həll olmayan tünd yaşıl rəngli tozdur. Laboratoriyada $(NH_4)_2Cr_2O_7$ ammonium bixromatın termiki parçalanmasından alınır.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

Cr_2O_3 eyni zamanda bixromatların C, S reduksiyasından, $Cr(OH)_3$ parçalanmasından da almaq olar.

$$K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C = Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$$

Cr_2O_3 amfoter təbiətli birləşmə olduğundan, onu kalium pirosulfat ilə əritdikdə xrom(III) oksidin əsasi xassələri özünü göstərir və xrom (III) sulfat əmələ gəlir.

$$Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$$

Reaksiyanın gedişini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

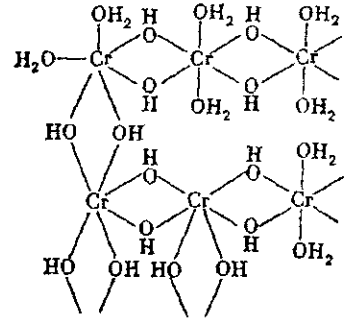
$$3K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$$

$$Cr_2O_3 + 3SO_3 = Cr_2(SO_4)_3$$

Qələvilərlə əridildikdə isə Cr_2O_3 turşuluq xassələri göstərərək, xromitlər əmələ gətirir.

$$2KOH + Cr_2O_3 = 2KCrO_2 + H_2O$$

Xrom (III) oksidinə çoxnüvəli, laylı polimer quruluşuna malik olan xrom(III) hidroksid $[Cr(OH)_3]_n$ və ya $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ uyğun gəlir. Xrom hidroksid suda həll olmayan amfoter xassəli yaşıl maddədir. $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ quruluşunda struktur vahidləri olan $[Cr(OH)_6]^{3-}$ və $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ qrupları OH körpücükləri ilə bir-birinə bağlanır. Burada (OH^-) və H_2O liqandlarının miqdarı xrom hidroksidinin alınma üsulundan asılı olaraq müxtəlif olur:



Cr(+3) müxtəlif akva- və hidroksokoskompleksləri arasındakı tarazılıq sxematik olaraq aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$n\,[Cr(H_2O)_6]^{3+} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} [Cr(OH)_3(H_2O)_3]^0_n \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} n\,[Cr(OH)_6]^{3-}$$

$Cr(OH)_3 \cdot xH_2O$

turş mühit — neytral mühit — qələvi mühit

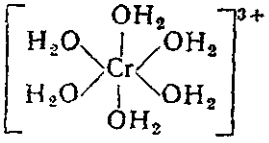
Göründüyü kimi xrom (III) həm anion tipli hidrokso- və həm də kation tipli akvakomplekslər əmələ gətirmə xassəsinə malikdir. Bu birləşmələrdə Cr (+3)-ün koordinasiya ədədi 6 bərabər olaraq, d^2sp^3 hibrid vəziyyətinə uyğun gəlir. Şəraitdən asılı olaraq (temperatur, qatılıq, mühitin turşuluğu), kation akvakomplekslərin tərkibi, onların hidratlaşma dərəcəsi dəyişir, bu isə rəngin bənövşəyidən yaşıla qədər dəyişməsi ilə müşayət olunur:

Verilmiş duzların tərkibini aşağıdakı reaksiyalar təsdiq edir:

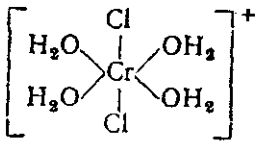
$$[Cr(OH_2)_6]Cl_3 + 3AgNO_3 = 3AgCl + [Cr(OH_2)_6](NO_3)_3$$

$$[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl + [Cr(OH_2)_5Cl](NO_3)_2$$

$$[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl + AgNO_3 = AgCl + [Cr(OH_2)_4Cl](NO_3)_3$$



tünd-bənövşəyi



tünd-yaşıl

VIB qrup elementlərinin hər biri üçün +4 oksidləşmə dərəcəsi xarakterdir. Onların qara CrO_2 qonur-bənövşəyi MoO_2 və qəhvəyi rəngli WO_2 oksidləri mövcuddur. Bu birləşmələr suda həll olmayan, turşu və qələvilərdə isə çətin həll olan maddələrdir. Onlara uyğun hidroksidlər məlum deyil.

Xrom, molibden və volfram üçün +6 oksidləşmə dərəcəsi çox tipikdir. Bu birləşmələrin davamlılığı Cr → Mo → W sırasında artır.

Xrom oksidi (VI) CrO_3 kalium bixromat ilə qatı H_2SO_4 qarşılıqlı təsirindən alınır

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

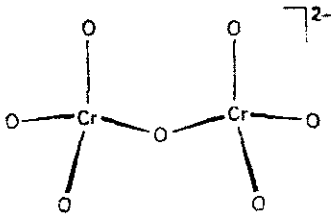
CrO_3 suda yaxşı həll olan tünd qırmızı rəngli kristal maddədir. Xrom(VI) oksidə xromat H_2CrO_4, bixromat $H_2Cr_2O_7$ və s. turşular uyğun gəlir.

$xCrO_3 \cdot yH_2O$ $\quad x = y = 1 \quad \rightarrow \quad H_2CrO_4$

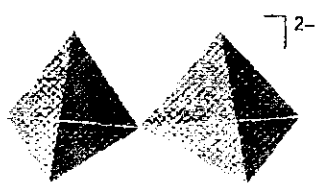
$\quad x = 2, y = 1 \quad \rightarrow \quad H_2Cr_2O_7$

$\quad x = 3, y = 1 \quad \rightarrow \quad H_2Cr_3O_{10}$

Duru məhlullarla xromat , qatılıq artıqca isə polixromat anionları əmələ gəlir. $H_2Cr_2O_7$, $H_2Cr_3O_{10}$, $H_2Cr_4O_{13}$ – izopolixromat turşuları adlanır. Bu turşular yalnız məhlulda mövcud olur. Sərbəst halda alındıqda CrO_3 və H_2O parçalanır. Xromat və bixromat duzları davam-



$[Cr_2O_7]^{2-}$



$[Cr_2O_7]^{2-}$

lıdır. Xromatlar bixromatlara nitsbətən daha çətin həll olurlar. Bixromat məhlulları turş reaksiya verir, bu isə bixromat ionu ilə suyun qarşılıqlı təsirinin aşağıdakı sxem üzrə getməsi ilə əlaqədardır:

$$H_2O + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2H^+ + 2CrO_4^{2-}$$

Turş mühitdə tarazlıq sola, neytral və ya qələvi mühitdə isə sağa tərəf yönəlmiş olur.

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$$

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Turş mühitdə xromat və bixromat ionları qüvvətli oksidləşdiricidirlər:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Qələvi mühitdə onlar qüvvətli oksidləşdirici xassələr göstərmirlər. Bu zaman tarazlıq aşağıdakı kimi yaranır.

$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = [Cr(OH)_6]^{3-} + 3OH^-$$

MoO_3və WO_3 metallar ilə oksigenin birbaşa qarşılıqlı təsirindən alınır.

$$2E + 3O_2 = 2EO_3$$

Kimyəvi nöqteyi nəzərdən MoO_3 və WO_3, CrO_3 kimi tipik turşu oksidləridir. Onlara molebdenat H_2MoO_4 və volframat H_2WO_4 turşuları uyğun gəlir. Mo (+6) və W(+6) üçün izo- və heteropolibirləşmələrin əmələ gəlməsi xarakterikdir. MoO_3 və WO_3 suda və turşularda çətin həll olan maddələrdir. Onları qələvilərlə əridikdə H_2MoO_4 və H_2WO_4 turşularının duzları alınır. Molibdenat və volframat turşuları suda pis həll olan, zəif turşu xassələrinə malik maddələrdir.

$H_2CrO_4 \rightarrow H_2MoO_4 \rightarrow H_2WO_4$ sırasında turşuluq xassələri zəifləyir.

Artıq molibdenat H_2MoO_4 ($MoO_2(OH)_2$) və volframat H_2WO_4 ($WO_2(OH)_2$) turşulpları amfoter xassələrə malik olduqları üçün qüvvətli turşularla reaksiyaya girirlər.

$$EO_2(OH)_2 + 2HCl = EO_2Cl_2 + 2H_2O$$

Bu reaksiyanı xromat turşusu üçün də göstərmək olar. Lakin bu halda tarazlıq sola tərəf yönəlmiş olur.

$$H_2CrO_4(CrO_2(OH)_2) + 2HCl = CrO_2Cl_2 + 2H_2O$$

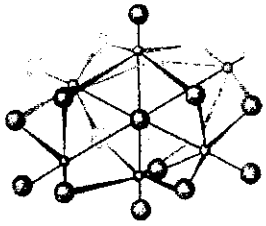
EO_2^{2+} kationu xromil, molibdenil və ya volframil adlanır. Qeyd etdildiyi kimi molibden və volfram üçün izo- və hereropolibirləşmələr xarakterdir. MoO_3 və WO_3 molekullarının miqdarına görə, izopolibirləşmələr əsasən hidratlaşmış formada mövcud olurlar. Ümumi formulu $xWO_3 \cdot H_2O$ olan davamsız izopolivolframat turşuları məlumdur (x=1-8):

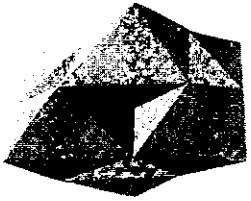
$M_2O \cdot WO_3 \cdot H_2O$; $2M_2O \cdot 3WO_3 \cdot H_2O$ normal volframatlar
$M_2O \cdot 2WO_3 \cdot H_2O$ divolframatlar
$3M_2O \cdot 2WO_3 \cdot H_2O$; $5M_2O \cdot 7WO_3 \cdot H_2O$ paravolframatlar
$M_2O \cdot 3WO_3 \cdot H_2O$ trivolframatlar
$M_2O \cdot 4WO_3 \cdot H_2O$ tetravolframatlar
$M_2O \cdot 5WO_3 \cdot H_2O$ pentavolframatlar

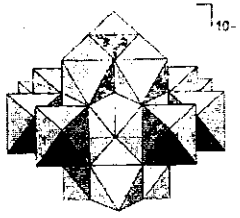
$M_2O{\cdot}6WO_3{\cdot}H_2O$ heksavolframatlar
$M_2O{\cdot}8WO_3{\cdot}H_2O$ oktavolframatlar
$M_2Mo_2O_7 \cdot nH_2O$ dimolibdat $M_2W_2O_7 \cdot nH_2O$ divolframat
$M_2Mo_4O_{13}$ tetramolibdat $M_2W_4O_{13}$ tetravolframat
$M_2Mo_6O_{19} \cdot nH_2O$ heksamolibdat $M_2W_6O_{19} \cdot nH_2O$ heksavolframat
$M_2Mo_7O_{22} \cdot nH_2O$; $M_{10}Mo_{12}O_{41} \cdot nH_2O$ paramolibdatlar.

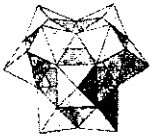
İzopolibirləşmələr, məhlulun pH-dan asılıq olaraq biri-birinə çevrilir. Qələvi mühitdə (pH) əsasən normal molibdat və volframatlar, turş mühitdə isə izopolibirləşmələr mövcud olur.

Əsas praktiki əhəmiyyətə paramolibdat və paravolframatlar malikdir. Onlarda $M_2O:MoO_3(WO_3)$ nisbəti 3:7 və ya 5:12 kimidir. Heteropolibirləşmələri kompleks birləşmə kimi nəzərdən keçirmək olar. Burada anion bir neçə turşu oksidindən əmələ gəlir. Məsələn, fosformolebdenat turşusu $P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot nH_2O$, kalium silisiumvolframat $4K_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 14H_2O$. Hetoropolibirləşmələrin quruluşu çox vaxt $H_8[Si(W_2O_7)_6]$ silisium volframat, $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ fosformolibdenat turşuları üçün olduğu kimi koordinasion formullar ilə göstərilir.









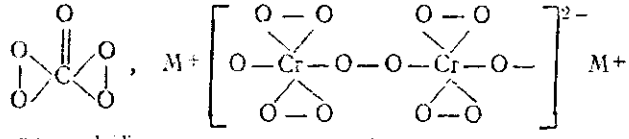
Xrom yarımqrupu elementləri üçün tərkibində peroksoqrup - O – O - (O_2^{2-}) olan peroksobirləşmələr əmələ gətirmək xarakterdir. Belə ki, kalium bixromat məhluluna turş müşitdə H_2O_2 ilə təsir etdikdə göy rəngli perksoxromat $K_2Cr_2O_{12}$ və ya tünd göy rəngli xrom peroksidi CrO_5 əmələ gəlir:

$$K_2Cr_2O_7 + 5H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2Cr_2O_{12} + K_2SO_4 + 5H_2O$$

$$H_2Cr_2O_{12} = 2H_2CrO_4 + CrO_5 \text{ və ya } CrO(O_2)_2$$

Peroksoxromata uyğun gələn turşu adi şəraitdə davamsız olduğundan parçalanaraq CrO_5 - xrom peroksidinə çevrilir.

Bu birləşmələrin qrafik formulu aşağıdakı kimidir:



xrom peroksidi peroksoxromat

Adi temperaturda sulu məhlullarda peroksoxromat ionu davamsızdır. Qələvi mühitdə bu ion parçalanaraq xromat:

$$Cr_2O_{12}^{2-} + 2OH^- = 2CrO_4^{2-} + H_2O + 5/2O_2$$

turş mühitdə isə Cr(III) törəmələrini əmələ gətirir:

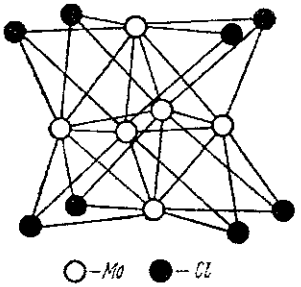
$$Cr_2O_{12}^{2-} + 8H^+ = 2Cr^{3+} + 4H_2O + 4O_2"$$

Xromun peroksotörəmələrinin analoqları olan peroksomolibdat və peroksovolframatları almaq üçün molibdat və volframat məhlullarına qələvi mühitdə hidrogen peroksid ilə təsir edirlər. Bu birləşmələrin ümumi formulu M_2EO_n (n=5-8) kimidir. Adi şəraitdə peroksobirləşmələr oksigen ayırır, qızdırıldıqda isə partlayışla parçalanır. Onların bu xüsusiyyəti oksidləşdirici xarakterə malik olmalarını müəyyən edir.

Peroksomolibdat və peroksovolframatlar rəngli birləşmələrdir. Cr→Mo→W sırasında peroksobirləşmələrin (VI) davamlılığı artır.

Xrom yarımqrupunu elementləri halogenlər ilə tərkib və xassələrinə görə biri-birindən fərqlənən müxtəlif halogenidlər əmələ gətirir. Flüor bu metalların hər biri ilə soyuqda reaksiyaya daxil olaraq $EHal_6$ tipli birləşmələr əmələ gətirir. Bunlardan CrF_6 - bərk, MoF_6 - maye, WF_6 isə qaz halında maddədir. Xrom, (+2)-dən (+6)-yə qədər bütün oksidləşmə dərəcələrinə uyğun flüoridlər əmələ gətirir. Bunlardan CrF_2 və CrF_3 duza bənzər çətin əriyən maddələrdir. Mo və W üçün bu tipli birləşmələrin sayı xeyli azdır. Qeyd etmək lazımdır ki, Mo və W-ın flüoridləri arasında duza bənzəri yoxdur.

Xrom və onun analoqları xlor ilə yalnız yüksək temperaturda közərdildikdə reaksiyaya daxil olurlar. Bu zaman xlor xromu maksimal olaraq (+4) $CrCl_4$, molibdeni (+5) $MoCl_5$, voframı isə (+6) WCl_6 qədər oksidləşdirir. $CrCl_2$ və $CrCl_3$ duza bənzər maddələrdir. Onlardan fərqli olaraq $MoCl_2$ və WCl_2 duza bənzər birləşmə olmayıb, klasterlər yəni çoxnüvəli kompleks birləşmələr əmələ gətirilər. Məsələn, $MoCl_2$ aqreqat şəklində Mo_6Cl_{12} tipli birləşmə əmələ gətirir. Bu kompleks birləşmənin daxili sferasına $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ səkkiz xlor atomu daxil olur, dörd xlor atomu isə xarici sferasını təşkil edir.

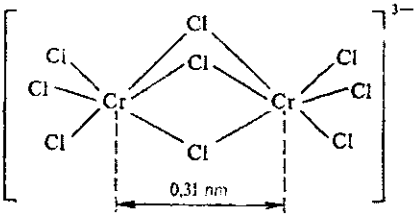


Şək. 29. Oktaedrik klasterin quruluşu

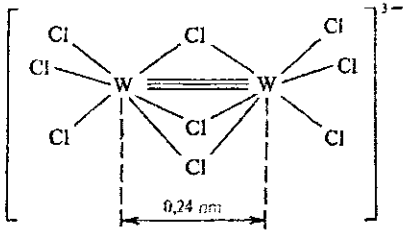
Xrom və onun analoqları üçün $[E_2Cl_9]^{3-}$ tipli kompleks ionların quruluş və xassələrini nəzərdən keçirmək çox əhəmiyyətlidir. Belə ki, $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ paramaqnit, $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ və $[W_2Cl_9]^{3-}$ kompleksləri isə dia-

maqnit xassələrə malik olaraq daha davamlıdırlar. Paramaqnit xassələrə malik olan $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ ionunun quruluşu aşağıdakı kimidir:

Göstərilən birləşmədə hər bir Cr^{3+} ionunda üç qoşalaşmamış elektronun olması kompleks ionun paramaqnit xassələrini təmin edir. Beləlikdə burada xrom atomları arasında mübadilə mexanizmi hesabına kovalent əlaqə yaranmadığından (Cr atomları arasındakı məsafə 0,3 nm) $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ kompleksi klaster deyil. $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ və $[W_2Cl_9]^{3-}$ komplekslərində metal atomları arasında məsafə (Mo və W atom radiusların Cr nəzarət böyük olmasına baxmayaraq) daha kiçikdir. Göstərilən komplekslərdə nüvələrin daha uzaq yerləşən qonşu metal atomlarının 4d və 5d orbitallarının qoşalaşmamış elektronları mübadilə mexanizmi üzrə üç qat kovalent əlaqə əmələ gətirir. Elə bu səbəbdən də $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ və $[W_2Cl_9]^{3-}$ kompleksləri diamaqnit xassəli olur. Klaster xassəli $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ və $[W_2Cl_9]^{3-}$ ionlarının quruluş formulu aşağıdakı kimidir.



Brom və yod daha zəif oksidləşdirici olduqlarından, onların xrom yarımqrupu elementləri ilə əmələ gətirdikləri birləşmələrdə metalların oksidləşmə dərəcəsi kiçik olur - $CrBr_3$, $MoBr_4$, MoI_4, WI_4, CrI_3, MoI_3, WI_3, CrI_2 , MoI_2, WI_2. Molibden və volframın aşağı oksidləşmə dərəcəli bromid və yodidləri də klaster quruluşludur.



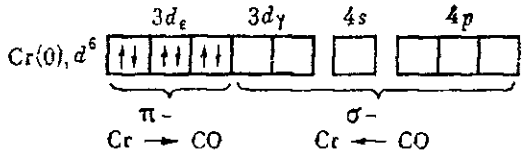
Xrom yarımqrupu elementlərinin sulfidləri (CrS, Cr_2S_3, MoS_2, WS_2, MoS_3, WS_3) termiki davamlı birləşmələrdir. Bu birləşmələr dəyişkən tərkibli olub, yarımkeçirici xassəlidirlər. Xrom, molibden və volframın xalkogenidlərini birbaşa qarşılıqlı təsir nəticəsində almaq olar. Se və Te ilə bu reaksiyalar daha zəif gedir. Volfram tellur ilə birləşmə

əmələ gətirmir. Xalkogenidlərdə metalların oksidləşmə dərəcəsi onların ən davamlı oksidləmə dərəcəsinə uyğun gəlir (CrX, Cr_2X_3, WSe_2, WSe_3, $MoSe_3$, $MoTe_2$, $MoTe_3$).

Xrom və onun analoqlarının fosfid, stibid və arsenidləri daltonidlər sinifinə aid edilir. E_3P, EP, EP_2 tipli fosfidlər xrom yarımqrupu elementləri üçün daha xarakterdir. Xrom, molibden və volframın disilisidləri çətin əriyən, yarımkeçirici xassəli maddələrdir. $CrSi$, Cr_2Si, Cr_3Si tipli silisidlər də məlumdur.

Xrom yarımqrupunu elementləri $Me(CO)_6$ tipli karbonillər əmələ gətirirlər. Bu birləşmələrdə metalların oksidləşmə dərəcəsi formal olaraq sıfra bərabər olur. Ümumiyyətlə metal karbonilləri diamaqnit xassəli maddələrdir. Onların elektron quruluşu d-elementinin atomunu əhatə edən 18 elektrondan ibarətdir. Yəni burada əlaqələrin yaranmasında beş (n-1)d, bir ns və üç np orbitalları iştirak edir. Me-CO əlaqəsi həm σ- və həm də π- əlaqələrini daxil edir.

σ-əlaqəsi mübadilə mexanizmi üzrə d-elementinin boş orbitalları və CO molekullarının elektron cütü, π- əlaqəsi isə dativ mexanizm üzrə CO - molekullarının elektrondan azad olan p-boş orbitalları ilə d-elementinin d-elektron cütləri hesabına yaranır. Karbonillər bir, iki və çoxnüvəli ola bilər. VIB qrup elementlərinin əmələ gətirdiyi karbonilər bir nüvəli karbonillərə aiddirlər. $E(CO)_6$ birləşmələrdə $E(0)$ vəziyyətində elektron konfiqurasiyası aşağıda qeyd edildiyi kimi olur.



Tətbiqi: Xrom molibden və volfram praktiki noqteyi nəzərdən böyük əhəmiyyətə malik olan metallardır. Onlardan leqirləşdirici komponent kimi metallurgiyada geniş istifadə edirlər. Tərkibində 23% Cr olan korroziyaya davamlı polad növləri kimya və neft sənayesində,

xrommolibden, nikelmolibdenli poladlar gəmi və hərbi sürsat sənayesində, aviasiyada geniş tətbiq edilir.

Volfram instrumental polad növlərinin əsas tərkib hissəsidir. "Pobedit" xəlitəsinin tərkibi 80-85% W, 5-7% C, 7-13% Co ibarət olub, özünün xüsusi bərkliyi ilə xarakterizə edilir. Elektrik lampalarında istifadə olunan volfram simi 2200°C temperatura davam gətirərək, xüsusi işıq şüalandırma xassəsinə malikdir.

VII qrupun əlavə yarımqrupuna (7 qrup) manqan Mn, texnesium Te və renium Re daxildir. Bunlar d-elementləri olub, tam elektron analoqlarıdır. Manqan və onun analoqlarının valent elektron konfiqurasiyası $(n-1)d^5ns^2$ kimidir:

Mn - $[Ar]3d^54s^2$ Tc - $[Kr]4d^55s^2$ Re - $[Xe]4f^{14}5d^56s^2$

Manqan yarımqrupu elementlərinin xarici elektron təbəqəsində 2 elektron (ns^2) və ondan əvvəlki elektron təbəqəsi stabil $(n-1)d^5$ konfiqurasiyasına malik olduğundan, bu elementlərin əmələ gətirdiyi bəsit maddələr metallar sinfinə aid edilir. Bu baxımdan manqan yarımqrupu elementləri özlərini tipik keçid metalları kimi aparırlar. Eyni zamanda qeyd etmək lazımdır ki, manqan yarımqrupu elementləri özlərinin maksimal oksidləşmə dərəcəsində, qanuna uyğyn olaraq, qrupun ikinci tipik elementi olan xlora oxşayırlar. VIIB (7) qrup elementləri üçün xarakter olan $(n-1)d^5ns^2$ kimi valent elektron formulu göstərir ki, (+2) oksidləşmə dərəcəsi bu elementlər üçün davamlı olmalıdır. Bu əsasən manqan üçün xarakterdir (4s və 3d orbitallar arasında fərq böyükdür). Tc və Re üçün (n-1)d və ns arasındakı energetik fərq az olduğundan, ns elektronlarının xüsusi xassələri öz əhəmiyyətini itirir. Re öz dövründə lantanoidlərdən sonra yerləşdiyindən, lantanoid sıxlaşması (f-kontraksiya) hesabına Tc ilə Re xassələri daha oxşar olur. Aşağıdakı 16 saylı cədvəldə VII B qrup elementlərinin bəzi xassələri verilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, Mn→Tc→Re sırasında birinci ionlaşma potensialı qeyri-monoton olaraq dəyişir. Belə ki, Mn→Tc keçdikdə atom radiusunun artması ilə əlaqədar olaraq ionlaşma potensialı azalır, Tc→Re keçdikdə isə ionlaşma potensialı artır, bu isə Re-un 6s elektronlarının 4f ekranının altına nüfuz etməsi ilə əlaqədardır. Digər bütün ionlaşma potensialları və ionlaşma potensiallarının cəmi manqandan

Cədvəl 16

Manqan yarımqrup elementlərinin bəzi xassələri

	Mn	Tc	Re
Yer qabığında miqdarı (% kütlə payı)	$9 \cdot 10^{-2}$	-	$1 \cdot 10^{-7}$
Atom radiusu, nm	0,130	0,136	0,137
İonlaşma potensialı, V			
I_1: $E \rightarrow E^+ + e^-$	7,40	7,28	7,87
I_2: $E^+ \rightarrow E^{2+} + e^-$	15,64	15,26	13,20
I_3: $E^{2+} \rightarrow E^{3+} + e^-$	33,7	29,3	26,0
I_4: $E^{3+} \rightarrow E^{4+} + e^-$	53,4	43,5	37,7
I_5: $E^{4+} \rightarrow E^{5+} + e^-$	76,0	59,2	50,6
I_6: $E^{5+} \rightarrow E^{6+} + e^-$	100,7	76,2	64,5
I_7: $E^{6+} \rightarrow E^{7+} + e^-$	119,2	94,1	79,0
$I_1+I_2+I_3+I_4+I_5+I_6+I_7$	406	325	279
NEM	1,5	1,9	1,9
Ərimə temperaturu, °C	1244	2200	3180
Qaynama temperaturu, °C	2080	4600	5600
Sıxlıq, q/sm³	7,44	11,49	21,04
$E^0(E^{2+}/E)$, V (Re üçün E^{3+}/E)	-1,18	0,4	0,3

reniuma keçdikcə monoton olaraq azalır. Buna görə VIIB (7) qrup elementləri üçün +1-dən +7-yə qədər bütün oksidləşmə dərəcələri mümkündür. Doğrudan da Mn və Re üçün bu oksidləşmə dərəcəli bütün birləşmələr mövcuddur. Lakin onlar davamlılığına görə fərqlənirlər. Manqan üçün (+2), (+4), (+7) oksidləşmə dərəcələrinin daha xarakter olmasına baxmayaraq, o, (0), (+3), (+5), (+6) oksidləşmə dərəcələrinə uyğun gələn birləşmələr də əmələ gətirir. Re üçün daha davamlı (+7), Tc üçün isə (+4), (+6) və (+7) oksidləşmə dərəcəli birləşmələrdir.

Təbiətdə yayılması. Yer qabığının kütlə payı ilə 0,1% Mn, 10^{-7}% isə Re payına düşür. Radioaktiv element olan texnesiumun yer qabığında yalnız izləri mövcuddur. $^{99}_{43}Tc$ 1937-ci ildə süni olaraq alınmışdır. Manqanın əsas minralları pirolüzit $MnO_2 \cdot nH_2O$ qausmanit Mn_3O_4 və braunitdir Mn_2O_3. Renium - molibden, mis, qurğunun, sink, platin, niobium və s. elementlərin mineralları ilə bərabər tapılır.

Alınması. Manqanın əsas hissəsi pirolüzit, qausmanit və ya karbonat və sulfid minerallarının yanma məhsullarının alümotermik üsulla reduksiyasından alınır:

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3$$

Təmiz manqanı elektrokimyəvi rafinə və yaxud vakuum altında əridilmə üsuslu ilə almaq olar.

Renium, mis və molibden-volfram istehsalının qalıqlarından əldə edilir. Həmin qalıqlar yandıldıqda renium Re_2O_7-yə qədər oksidləşir. Sonradan qələvilərin təsiri ilə perrenatlara ($KReO_4$) çevrilir, çoxpilləli təmizlənmə, yenidən kristallaşdırma proseslərinə məruz qaldıqdan sonra hidrogenlə reduksiya edilir:

$$2NH_4\,ReO_4 + 7H_2 = 2Re + NH_3 + 8H_2O$$

$$2KReO_4 + 7H_2 = 2KOH + 2Re + 6H_2O$$

Bu üsulla toz şəkilli renium alınır. Kompakt halda renium presləşdirmə nəticəsində əldə edilir.

Təmiz Re halogenidlərin termiki dissosiasiyası nəticəsində alınır.

$$2ReCl_5 = 2Re + 5Cl_2 \qquad 2Re_3Cl_9 = 2Re + 9Cl_2$$

Texnesium nüvə reaktorlarında atom sənayesi qalıqlarının parçalanması nəticəsində alınır.

Fiziki və kimyəvi xassələri. Manqan, texnesium və renium gümüşü - ağ rəngli metallardır. Manqanın dörd allotropik modifikasiyası məlumdur.

$$\alpha\text{-Mn} \xrightarrow{710^{\circ}C} \beta\text{-Mn} \xrightarrow{1079^{\circ}C} \gamma\text{-Mn} \xrightarrow{1143^{\circ}C} \delta\text{-Mn}$$

Renium və texnesiumun polimorf modifikasiyaları yoxdur. Gərginlik sırasında manqan hidrogendən əvvəl (maqnezim ilə sinkin arasında), Tc və Re isə hidrogendən sonra yerləşirlər. bunun nəticəsi kimi Mn→Tc→Re sırasında elementlərin aktivliyi azalır. Xırdalanmış halda qızdırıldıqda Mn suyu parçalayaraq hidrogeni sıxışdırıb çıxarır. Hər üç metal adi şəraitdə havanın oksigeninə qarşı davamlıdır. Qızdırıldıqda Mn havada yanaraq Mn_3O_4 əmələ gətirir. Tc və Re 300°C-dən yuxarı temperaturda yanaraq E_2O_7 tipli oksidlər əmələ gətirirlər.

Mn oksidləşdirici olmayan duru turşularla asanlıqla reaksiyaya daxil olaraq Mn (II) törəmələrini əmələ gətirir:

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2$$

Mn nitrat turşusu ilə də eyni tipli birləşmələr əmələ gətirir:

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

Tc və Re oksidləşdirici olmayan turşular ilə reaksiyaya daxil olmur, nitrat turşusu ilə isə aşağıdakı sxem üzrə reaksiyaya girir:

$$3Tc(Re) + 7HNO_3 = 3HTcO_4 + 7NO + 2H_2O$$

Toz halında Mn su ilə reaksiyaya girərək hidrogen ayırır:

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

Mn halogenlərlə fəal reaksiyaya daxil olaraq, duza bənzər $MnHal_2$ tipli birləşmələr əmələ gətirir. Digər qeyri-metallar ilə Mn qızdırıldıqda reaksiyaya daxil olur.

Re və Tc flüor və xlorla təxminən 100°C, bromla isə 300°C-yə yaxın temperaturda qarşılıqlı təsirdə olur. Yodla bu elementlər reaksiyaya daxil olmur. Yüksək temperaturlarda Re digər qeyri-metallarla da reaksiyaya girir.

Manqanın aşağıda göstərilən oksidləri məlumdur: MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2, Mn_2O_7. MnO pirolüzitin hidrogen mühitində reduksiyasından

$$MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$$

Manqanın oksalat və karbonatlarının termiki parcalanmasından alırlar:

$$MnC_2O_4 = MnO + CO_2 + CO$$

$$MnCO_3 = MnO + CO_2$$

MnO əsasi xassəli maddə olub turşularla uyğun duzlar əmələ gətirir:

$$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$$

Mn (II) duzları oksigensiz mühitdə qələvilərlə reaksiyaya girdikdə, çəhrayı rəngli $Mn(OH)_2$ çökür:

$$MnCl_2 + 2NaOH = Mn(OH)_2 + 2NaCl$$

Mn (II) duzları sulu mühitdə akva-komplekslər əmələ gətirir:

$$MnCl_2 + 6H_2O = [Mn(OH_2)_6]Cl_2$$

$Mn(OH)_2$ oksidləşərək $Mn(OH)_4$ çevrilir.

$$Mn(OH)_2 + O_2 + H_2O = 2Mn(OH)_4$$

MnO və $Mn(OH)_2$ oksidləşdiricilərin iştirakı ilə qələvilərlə (ərintidə) reaksiyaya girir:

$$MnO + 2KOH + NaNO_3 = K_2MnO_4 + NaNO_2 + H_2O$$

Mn (II) törəmələri turş mühitdə asanlıqla oksidləşərək permanqanatlar

$$2Mn\ SO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 2PbSO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

qələvi mühitdə isə manqanatlar

$$MnSO_4 + KOH + O_2 = K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$ əmələ gətirirlər.

MnO_2-nin havada uzun müddət ərzində qızdırılması nəticəsində Mn_2O_3 alınır:

$$4MnO_2 = 2\ Mn_2O_3 + O_2$$

Manqan oksidi(III) qara-qonur rəngli bərk maddədir. Suda həll olmur. Artıq miqdarda götürülmüş qatı sulfat turşusu ilə reaksiyaya girərək Mn (+3) törəməsini əmələ gətirir.

$$Mn_2O_3 + 3H_2SO_4 = Mn_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Müəyyən olunub ki, Mn_2O_3-də manqan müxtəlif oksidləşmə dərəcələrində yəni (+2) və (+4) mövcuddur.

Bu birləşmənin formulunu aşağıda göstərildiyi kimi ifadə etmək olar:

$MnO{\cdot}MnO_2$ və ya $MnMnO_3$

Belə quruluşun təstiqi kimi qeyd olunan oksidin duru H_2SO_4 ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasını göstərmək olar:

$$Mn_2O_3\ (MnO{\cdot}MnO_2) + H_2SO_4 = MnSO_4 + MnO_2 + H_2O$$

MnO_2 qara-qəhvəyi rəngli, amfoter xassəli suda həll olmayan maddədir. MnO_2 eyni zamanda oksidləşdirici xassələrə malikdir:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 1/2O_2 + H_2O$$

Qeyd etmək lazımdır ki, aşağı temperaturlarda MnO_2 sulfat turşusu ilə reaksiyaya daxil olaraq $Mn(SO_4)_2$ əmələ gətirir.

MnO_2 amfoter xassəli maddə olduğundan qələvilərlə əridildikdə reaksiyaya girərək, manqanitlər adlanan duzlar əmələ gətirir.

$$MnO_2 + 2KOH = K_2MnO_3 + H_2O$$

$$MnO_2 + CaO = CaMnO_3$$

MnO_2 soda, şoraların iştirakı ilə əridildikdə xarakter mavi rəngə malik olan Mn (+5) törəmələrini əmələ gətirir:

$$MnO_2 + Na_2CO_3 + NaNO_3 = Na_3MnO_4 + CO_2 + NO_2$$

Mn(+5) törəmələri olan hipomanqanatlar məhlulda disproporsionlaşırlar.

$$2Na_3MnO_4 + 2H_2O = MnO_2 + Na_2MnO_4 + 4NaOH$$

MnO_2 qüvvətli oksidləşdiricilərlə qələvi mühitdə manqanatlar, turş mühitdə isə permanqanatlar əmələ gətirir:

$$3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

$$2MnO_2 + 3PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$Mn(OH)_4$, Mn(II) törəmələrindən alınır:

$$2MnCl_2 + 4NaOH + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_4 + 4NaCl$$

$Mn(OH)_4$ oksidləşdirici xassələrə malik maddədir:

$$Mn(OH)_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$$

Tc (VI) və Re (VI) üçün EO_3, $EHal_6$ tipli birləşmələr məlumdur. Texnesiumun bu tipli törəmələri Mn (VI) və Re (VI) birləşmələrindən daha davamlıdır.

Manqan yarımqrupu elmentlərinin +6 oksidləşmə dərəcəli bütün birləşmələri və o cümlədən oksidəlri (EO_3) turşu xassəli maddələrdir. Bu oksidləşmə dərəcəsi manqanat adlanan anionda stabilləşmiş olur. Yaşıl rəngli MnO_4^{2-}, TcO_4^{2-} və ReO_4^{2-} ionları yalnız qələvi mühitdə mövcud olurlar. Əks halda onlar disproporsionlaşmaya məruz olur.

$$3EO_4^{2-} + 2H_2O = 2EO_4^{-} + EO_2 + 4OH^{-}$$

Bu proses turş mühitdə xüsusilə tez gedir.

EO_4^{2-} ionu həm oksidləşdirici və həm də reduksiyaedici xassələrə malikdir. Qüvvətli oksidləşdiricilərin təsiri altında manqanatlar (VI) permanqanatlara (VII) çevrilirlər:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

Tc (VI) və Re (VI) törəmələri hətta havanın oksigeninin təsirindən asanlıqla oksidləşirlər:

$$4K_2EO_4 + O_2 + H_2O = 4KEO_4 + 4KOH$$

Manqan yarımqrupunu elementlərinin (+7) oksidləşmə dərəcəli birləşmələrinin davamlılığı Mn → Tc → Re sırasında artır.

Əgər Tc və Re (+7) oksidləşmə dərəcəli oksidləri bəsit maddələrin birbaşa qarşılıqlı təsirindən alınırsa, Mn_2O_7 yalnız dolayı üsul ilə alına bilir:

$$2KMnO_4 + H_2SO_{4(qatı)} = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Tc (VII) və Re(VII) törəmələri çox davamlı birləşmələr olduğundan, onlar oksidləşdirici xassələrə malik deyillər. Onlardan fərqli olaraq Mn (VII) törəmələri qüvvətli oksidləşdiricilərdir. Manqan və onun analoqlarının E_2O_7 oksidləri suda həll olaraq HEO_4 tipli turşular əmələ gətirir. Bu turşuların qüvvəsi Mn → Tc → Re sırasında zəifləyir. $HMnO_4$ öz qüvvəsinə görə xlorid turşusuna oxşardır. Bu turşuların duzları permanqanatlar, pertexnalatlar, perrenatlar adlanır. Permanqanatlar davamsız maddələr olduğundan, onlar termiki parçalanmaya məruz qalırlar:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Uyğun pertexnat və perrenatlar davamlı maddələrdir, 1000°C temperaturda parçalanmadan qovulurlar.

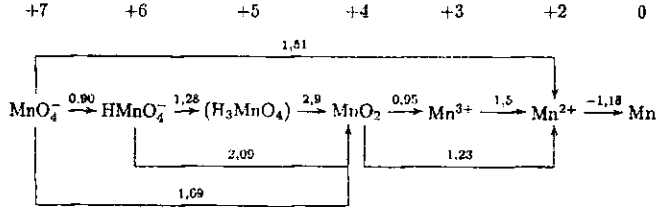
Manqanın (+7) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri qüvvətli oksidləşdiricilərdir. Manqan (V) birləşmələri çox az rast gəlir. Mn(IV) aralıq oksidləşmə dərəcəsi olmasına baxmayaraq qüvvətli oksidləşdirici xassələrə malikdir. MnO_2 birləşməsinin nisbi davamlılığı, onun su ilə qarşılıqlı təsirdə olmamasıdır. Mn(III) birləşmələri bir sıra hallarda qüvvətli oksidləşdirici xassələr göstərir, əks halda isə disproporsionlaşmaya məruz qalır.

Manqan birləşmələri üçün sulu məhlullar kimyası Mn(II) çərçivəsindədir. Son zamanlar Mn(III) komplekslərinin sulu məhlullarına dair bir sıra tədqiqat işləri haqqında ədəbiyyatda məlumatlar

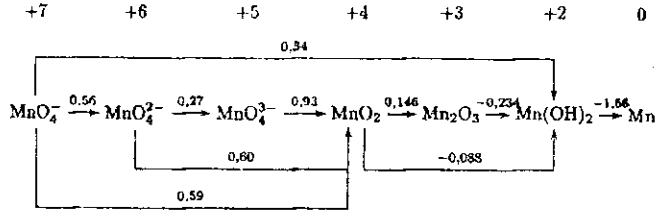
verilmişdir. Mn(II) ionunun ondan sonra gələn ikivalentli metal ionlarına (Fe^{2+}, Cu^{2+}) nisbətən böyük ölçüyə malik olması və kristallik sahə ilə stabilləşmənin olmaması (yüksək spinli d5 konfiqurasiyası) səbəbindən o, suda asanlıqla dissosiasiya edən $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ çox zəif komplekslər əmələ gətirir. Lakin etilendiamin, oksalat, Edta kimi xelat əmələ gətirici liqandlarla əmələ gələn kompleksləri məhluldan ayırmaq mümkün olmuşdur.

Mn(II) birləşmələri adətən oktaedrik quruluşludurlar: [Mn(NH3)6]2+, $[Mn(en)_3]^{2+}$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{4-}$ Mn(II)-nin koordinasiya ədədi 7-yə bərabər olan $[MnEdta(H_2O)]^{2-}$ və koordinasiya ədədi 5-ə bərabər olan $[MnCl_5]^{3-}$ kimi komeleks birləşmələri də alınmışdır. Bu maddələr $Mn(asas)_2$ nisbətən aşağı simmetriyaya malikdirlər Bu isə onunla izah edilir ki, $Mn(asas)_2$ trimerləşərək oktaedrik koordinasiya yaradır. Mn(II)-nin bir sıra tetraedrik kompleksləri də məlumdur: $[Mn(PH_3PO)_2Br_2]$ və $(R_4E)_2[MnHal_4]$ (E = N, P, As). Bu komplekslər davamsız olduğundan suda çox tez dissosiasiya edirlər. Mn(III) kompleksləri arasında ən yaxşı öyrəniləni oktaedrik manqan asetatdır: $Mn(C_2H_3O_2)\cdot 2H_2O$. Bu komplekslər suda asanlıqla Mn(II)-yə qədər reduksiya olunurlar.

Turş mühit



Qələvi mühit



Mn (VII) törəmələri çox qüvvətli oksidləşdiricilərdir. Belə ki, Mn_2O_7 ilə efir, spirt təmasda olduqda, onlar, alışıb yanırlar. Qüvvətli oksidləşdirici olan törəmələrində manqan mühitdən asılı olaraq oksidləşmə dərəcəsini üç müxtəlif istiqamətdə dəyişir:

turş mühit:

$2KMnO_4+5Na_2SO_3+3H_2SO_4=2MnSO_4+5Na_2SO_4+K_2SO_4+3H_2O$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O\ E^0 = 1,51$ v

$Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}$

əsasi mühit:

$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$

$MnO_4^- + 1e^- = MnO_4^{2-} + 4OH^-\ E^0 = 0,56v$

$Mn^{7+} \rightarrow Mn^{6+}$

neytral mühit

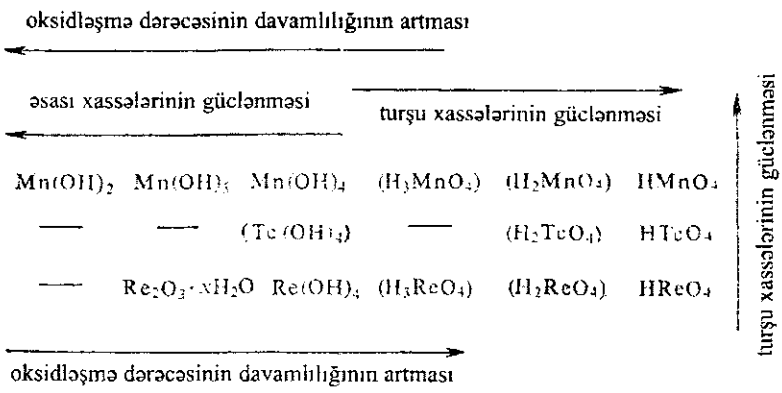
$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH$

$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_{2(b)} + 4OH^-\ E^0 = 1.23v$

$Mn^{7-} \rightarrow Mn^{4+}$

Beləliklə turş mühitdə $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ akvakompleksləri, əsasi mühitdə MnO_4^{2-} anionları, neytral mühitdə isə MnO_2 alınır.

Aşağıdakı sxemdə VII B qrup elementlərinin hidroksobirləşmələrinin müqayisəli xarakteristikası verilmişdir:

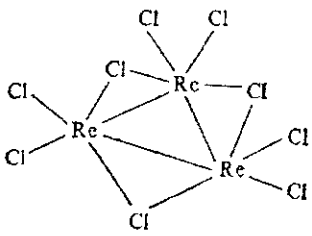


Manqan yarımqrupu elementləri halogenlərlə bir sıra birləşmələr əmələ gətirir. Manqan bu elementlərlə aşağı oksidləşmə (+2; +3; +4) dərəcəli birləşmələr əmələ gətirdiyi halda, reniumun bu tipli birləşmələrində onun oksidləşmə dərəcəsi +4; +5; +6 və +7-yə uyğun olur. Manqan flüor və xromla di-, tri-, tetrahalogenidlər, brom və yodla isə yalnız dihalogenidlər əmələ gətirir. Birləşmələri çətin əriyən duzabənzər maddələr olub, həm susuz və həm də kristalhidratlar ($MnCl_2 \cdot 2H_2O$; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$) şəklində mövcuddurlar.

Manqan halogenidlərindən fərqli olaraq, renium halogenidlərinin demək olar ki, hamısı asan əriyən maddələrdir. Bu isə onların molekulyar kristal qəfəsinə malik olduqlarını sübut edir. Renium flüoridlərindən ReF_4, ReF_6 və ReF_7 daha davamlıdır. ReF_5 davamsız birləşmə olduğundan asanlıqla disproporsionlaşır:

$$2ReF_5 = ReF_4 + ReF_6$$

Renium xlorid (III) üçölçülü klaster Re_3Cl_9 şəklində mövcud olur:



Manqan və onun analoqları xalkogenlərlə də bir sıra birləşmələr əmələ gətirir. Belə ki, manqan üçün MnX və MnX_2 (X = S, Se, Te) tipli birləşmələr

xarakter olduğu halda, Tc və Re xalkogenlərlə yüksək oksidləşmə dərəcəli törəmələr əmələ gətirir:

$$Mn + S = MnS$$

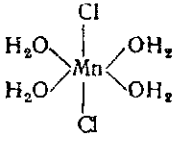
$$MnCl_2 + (NH_4)_2S = MnS + 2NH_4Cl$$

$$2HReO_4 + 7H_2S = Re_2S_7 + 8H_2O$$

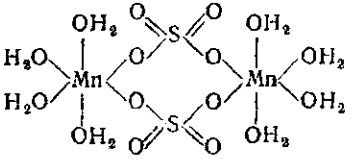
Tc_2S_7 və Re_2S_7 oksidləşdirici turşularda həll olan qara kristal maddələrdir.

Manqan yarımqrupu elementləri azot, fosfor, arsen, stibium (Mn_4N, MnP_3, Mn_2P, Mn_3As, Mn_2Sb, ReN_2, Re_2P, ReP_2, ReP_3 və s.) karbon, silisium, bor ilə müxtəlif birləşmələr əmələ gətirir.

Mn (II) üçün müxtəlif oksigenli turşuların duzları məlumdur. Onlardan yalnız $MnCO_3$ və $Mn_3(PO_4)_2$ suda həll olmur. Sulu məhlullardan onlar kristalhidrat şəklində kristallaşırlar: $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$. Qeyd etmək lazımdır ki, bu kristalhidratlar əslində akvakomplekslərdir. Onlarda manqanın koordinasiya ədədi 4 və 6-dır: $[Mn(OH_2)_6](NO_3)_2$, $[Mn(OH_2)_4]SO_4 \cdot H_2O$, $[Mn(OH_2)_6]SO_4 \cdot H_2O$ $[Mn(OH_2)_4]SO_4$ akvakompleksi dimer şəklində mövcud olur:



$MnCl_2 \cdot 4H_2O$



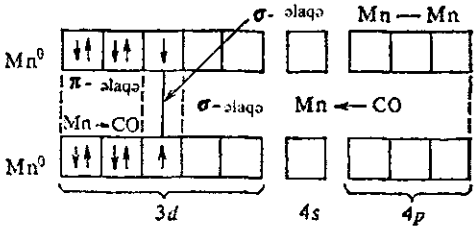
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$

Akvakomplekslərdən başqa Mn (+2) üçün liqanqları NH_3, OH^-; Hal^-; CN^-; CNS^- və s. olan kompleks birləşmələr xarakterdir.

VIIB qrup elementləri üçün karbonillər də mövcuddur. $E_2(CO)_{10}$ formuluna uyğun iki nüvəli klaster tipli karbonillii komplekslərdə E - E əlaqəsi vardır. Bu birləşmələrdə kompleks əmələ gətirici həm donor və həm də aksentor kimi çıxış edir. $E_2(CO)_{10}$ birləşmələrinin dia-

maqnetizmi isə E - E əlaqəsinin mübadilə mexanizmi ilə yaranması hesabına meydana çıxır $(CO)_5$ - Mn - $Mn(CO)_5$

VIB qrup elementlərində olduğu kimi bu birləşmələrdə kimyəvi əlaqə liqandın elektron cütü ilə kompleksəmələgətiricinin boş orbitalı hesabına donor-akseptor mexanizmi ilə (σ-əlaqə) əmələ gəlir və kompleksəmələgətirici ilə liqand arasında yaranan π-dativ əlaqə (kompleksəmələgətirici - donor, liqand - akseptlor) hesabına daha da stabilləşir. Bu komplekslərdə kompleks əmələ gətiricinin oksidləşmə dərəcəsi formal olaraq "0" bərabərdir.



Metallokimya. VIIA qrup elementləri olan manqan və renium elektromənfiliklərinə və ərimə temperaturlarına görə biri-birindən kəskin fərqlənirlər. Ona görə də onlar öz aralarında məhdud bərk məhlullar və dəyişkən tərkibə malik metalidlər əmələ gətirirlər. Texnesium ilə reniumun xassələrindəki oxşarlıq isə bu elementlər arasında qeyri-məhdud bərk məhlulların yaranması üçün imkan yaradır.

Dövri sistemin əksər metalları ilə manqan və renium məhdud bərk məhlullar və birləşmələr əmələ gətirir. Renium Kurnakov tipli birləşmələr əmələ gətirmədiyi halda, manqan nikel, platin, qızıl, dəmir, kobalt, mis və alüminiumla (MnNi, $MnNi_3$, $MnPt_3$, MnPt, Mn_3Pt, Mn_3Au, $MnAu_3$ və s.) bu tipli birləşmələr verir. Manqan üçün bu tipli birləşmələr çox xarakterdir.

Tətbiqi. İstehsal olunan manqanın təxminən 90% metallurgiyada poladların leqirləşməsində istifadə olunur. Mn poladların korroziyaya davamlılığını, bərkliyini, özlülüyünü artırır. Re elektrotexnika sənayesində və katalizator kimi tətbiq edilir. Texnesiumun əsas tətbiq sahəsi atom reaktorlarının konstruksion materiallarıdır.

VIIIB (8,9,10 qruplar) qrupu dövri sistemdə xüsusi yer tutur. Belə ki, bu yarımqrupa üç triad təşkil edən doqquz d- elmenti daxil olur. Bunlardan Fe, Co və Ni - dəmir, digər iki triad - Ru, Rh, Rd və Os, Ir, Pt isə platin fəsiləsi elementlərinə aid edilir.

Dəmir fəsiləsi. Dəmir triadı elementlərinin valent elektronları $3d^n s^2$ (n = 6, 7, 8) aşağıda göstərildiyi kimi paylanıb:

Fe - $[Ar]3d^6 4s^2$ Co - $[Ar]3d^7 4s^2$ Ni - $[Ar]3d^8 4s^2$

Dəmir fəsiləsi elementlərinin elektron quruluşlarını nəzərdən keçirdikdə onların digər qruplara xas olmayan bir xüsusiyyətinin meydana çıxdığı aydın görünür. Belə ki, dəmir xarici elektron səviyyəsindəki elektronların sayına görə öz qrupuna uyğun gəlirsə, kobalt və nikelin elektronlarının sayı yerləşdikləri qrupun nömrəsindən çoxdur. Bundan başqa bu elementlərin heç biri qrupun nömrəsinə uyğun gələn maksimal oksidləşmə dərəcəsi göstərmir, yəni hətta dəmir də xarici energetik səviyyəsində yerləşən elektronların sayına görə qrupuna uyğun olmasına baxmayaraq, burada formal olaraq yerləşmiş olur. Dövri sistemin digər qruplarından fərqli olaraq VIIIB qrupunda elementlər triadlar şəklində üfqi (horizontal) fəsilələrdə birləşmiş olurlar ki, bu da həmin elementlərin xüsüsiyyətlərini müəyyənləşdirir. Belə ki, dəmir fəsiləsi elementlərində d-elementləri üçün xarakter olan horizontal analogiya özünü daha parlaq göstərir. Dəmir triadası elementlərinin oxşarlığını və eyni zamanda onların platin fəsiləsi elementlərindən fərqli xüsusiyyətlərini dəmir, kobalt və nikelin 3d-orbitalının kaynosimmetrikliyi izah edir.

Dəmir fəsiləsi elementlərinin kaynosimmetrikliyi 3d-elektronlarının nüvə ilə əlaqələrinin daha da davamlı olmasını təmin etdiyin-

Cədvəl 17

Dəmir fəsiləsi ementlərinin bəzi xassələri

	Fe	Co	Ni
Yer qabığında miqdarı (% kütlə payı)	5,1	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Atom radiusu, nm	0,126	0,125	0,124
İon radiusu E^{2+}, nm	0,080	0,078	0,074
İon radiusu E^{3+}, nm	0,067	0,064	0,062
İonlaşma potensialı,V	7,89	7,87	7,63
NEM (1,7)	1,8	1,7-1,8	1,8
Ərimə temperaturu, ^{0}C	1536	1493	1453
Qaynama temperaturu^{0}C	2870	2960	2900
Sıxlıq, q/sm^3	7,87	8,84	8,91
$E^0(E^{2+}_{(məh)}/E)$, V	-0,44	-0,277	-0,25

dən, bu elementlər üçün (+3) -dən yüksək olan oksidləşmə dərəcələri az xarakterdir. Qrupun nömrəsinə uyğun olan (+8) oksidləşmə dərəcəsi isə dəmir triadası elementləri üçün mümkün olmur. Onlar üçün tipik oksidləşmə dərəcələri (+2) və (+3). Dəmir üçün (+3) oksidləşmə dərəcəsi (3d-orbitalında davamlı d^5 konfiqurusiyasından artıq bir elektron vardır) daha davamlı olduğu halda, kobalt və nikel üçün davamlı oksidləşmə dərəcəsi (+2)-yə bərabərdir. Sərt şəraitdə qüvvətli oksidləşdiricilərin təsiri altında bu elementlərin (+6) oksidləşmə dərəcəli birləşmələrini almaq mümkün olur. Dəmir fəsiləsi elementləri sıfır oksidləşmə dərəcəli kompleks birləşmələr - karbonillər əmələ gətirməyə meyillidirlər.

Dəmir fəsiləsi elementlərinin bir sıra xassələri 17 saylı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi bu elementlərin ionlaşma potensialları, atom radiusları, nisbi elektromənfilikləri biri-birinə çox yaxındırlar. Bu isə onların xassələrinin oxşarlığını izah edir.

Təbiətdə yayılması. Yer qabığının faizlə kütlə payının 4,65 hissəsi dəmirin, $2 \cdot 10^{-3}$ kobaltın, 0,1hissəsi isə nikelin payına düşür. Dəmir oksigen, silisium və alüminiumdan sonra ən geniş yayılmış elementidir və sərbəst şəkildə çox nadir hallarda rast gəlir. Onun əsas filizləri maqnezit - $Fe_3O_4(FeO \cdot Fe_2O_3)$ və ya $Fe(FeO_2)$, hematit - Fe_2O_3, limonit - $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, pirrotin FeS, pirit - FeS_2, lillenqit - $FeAs_2$, arsenopirit - FeAsS, siderit - $FeCO_3$ minerallarıdır.

Kobalt və nikelin mühüm mineralları - kobaltin CoAsS, nikelin - NiAs. geredorfit-NiAsS, skuterrudit - $CoAs_2$ və başqalarıdır. Nikel və kobaltın eyni zamanda dəmir ilə birgə sulfido-arsenid sinfinə daxil olan mineralları mövcuddur. Bunlardan $(Fe,Ni)_9S_8$ - pentlandit, $(Co,Fe)As_2$ - safflorit və s. mineralları misal göstərmək olar.

Alınma üsülları. Dəmir, hidrogeno-, karbo-, alümotermik üsullar ilə alınır.

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O \quad \Delta H^0_{298} = +104,5kC$$

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3 \quad \Delta H^0_{298} = -728\ kC$$

Domna sobalarında dəmir oksidləri karbotermik üsul ilə reduksiya edilir.

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

Reduksiya prosesi aşağıdakı mərhələlərdən keçir:

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

Təmiz dəmiri pentakarbonil birləşməsinin - $Fe(CO)_5$ havasız şəraitdə termiki parçalanmasından alırlar:

$$Fe(CO)_5 = Fe + 5CO$$

$FeCl_3$ məhlulunun elektrolizindən də təmiz dəmir almaq olar.

Tərkibində 10^{-6}% qarışıq olan yüksək təmizlik səviyyəsinə malik dəmir zonalı əridilmə üsulu ilə alınır.

Metallik kobalt, onun oksidlərinin H_2, C, CO, CH_4, Al, Si ilə temiki reduksiyası, karbonillərinin $Co_2(CO)_8$ parçalanması, duz məhlullarının ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) elektrolizi üsulları ilə alınır. Təmiz kobalt almaq üçün vakuum altında, zonalı əridilmə, elektrolitik rafinə üsulları tətbiq edilir.

Nikel də yuxarıda qeyd edilən üsullarla alınır. Hidrogenotermik (350-400°C) üsulla alınan Ni davamlı, lakin toz şəkilli olur.

Fiziki və kimyəvi xassələri. Təmiz Fe, Co, Ni gümüşü-ağ rəngli (Fe -boz, Co-çəhrayı, Ni-sarı çalarlı), plastik metallardır. Onların mexaniki xassələrinə qarışıqlar olduqca çox təsir göstərərək, onların bərkliyini və kövrəkliyini artırır. Hər üç metal ferromaqnit xassəlidir. Müəyyən temperatura qədər qızdırıldıqda (769°C -Küri nöqtəsi) metalların ferromaqnit xassələri itir və onlar paramaqnitiklərə çevrilirlər. Bu çevrilmə zamanı metalların kristal quruluşunda dəyişiklik baş vermir. Dəmir fəsiləsi elementlərindən dəmir və kobalt polimorf, nikel isə monomorfdur (səthə mərkəzləşmiş kubik kristal qəfəsi). Dəmirin üç polimorf modifikasiyası mövcuddur: səthə mərkəzləşmiş kubik α-Fe və β-Fe, həcmə mərkəzləşmiş kubik γ-Fe və δ-Fe. Biri- birindən yalnız kristal qəfəsinin parametrləri ilə cüzi miqdarda fərqlənən α-Fe və β-Fe modifikasiyaları arasında qarşılıqlı keçid (α-Fe → β-Fe) Küri nöqtəsində baş verir. Kobalt üçün aşağı temperaturlu α-Co (heksoqonal kip qablaşmış kristal qəfəsli) və yüksək temperaturlu β-Co (səthə mərkəzləşmiş kubik kristal qəfəsli) kimi iki modifikasiya məlumdur. Bunlar arasında qarşılıqlı keçid 450°C temperaturda baş verir.

Fe, Co, Ni, öz aralarında, Ta, Zr, elementləri ilə çox saylı xəlitələr əmələ gətirir.

Fe→Co→Ni sırasında metalların kimyəvi aktivliyi azalır. Oksidləşdiricilərin təsirinə qarşı daha davamlı nikeldir. Dəmir quru havada davamlı olduğu halda, nəm havada asanlıqla korroziyaya uğrayır.

$$2Fe + 3/2O_2 + nH_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O$$

Co və Ni nəm havada davamlı oksid təbəqəsi əmələ gətirdikləri üçün korroziyaya uğramırlar. qızdırıldıqda Fe, Co, Ni bir sıra oksidləşdiricilər ilə reaksiyaya daxil olurlar. Oksigen mühitində dəmir Fe_2O_3, kobalt və nikel isə CoO və NiO qədər oksidləşirlər. Toz şəklində bu metallar pirofordurlar, elə buna görə də havada öz-özlərinə alışıb yana bilirlər. Halogenlərlə dəmir, yüksək temperaturlarda trihalogenidlər $FeHal_3$ əmələ gətirir. Bu metallar kükürdlə, maye metallarda yaxşı həll olan monosulfdlər ES əmələ gətirir. Bu isə xəlitələrin mexaniki xassələrini zəiflədir. Fe, Co, Ni fosfor, arsen, karbon, silisium, bor ilə müxtəlif tərkibli fosfid, karbid, silisid, borid və s. birləşmələr əmələ gətirir.

Dəmir fəsiləsi elementləri fəal elmentlər olub, gərginlik sırasında hidrogendən əvvəl sink ilə qalayın arasında yerləşirlər. Ona görə də duru turşulardan hidrogeni sıxlaşdırıb çıxararaq, E(II) törəmələrini əmələ gətirirlər.

$$E + 2HCl_{(d)} = ECl_2 + H_2$$

$$E + H_2SO_{4(d)} = ESO_4 + H_2$$

Qatı HNO_3, H_2SO_4 (qızdırıldıqda) və eləcə də zərhəl dəmiri Fe (III), kobalt və nikeli isə E (II) törəmələrinə qədər oksidləşdirirlər:

$$Fe + HNO_{3(q)} = Fe(NO_3)_3 + NO_2 + H_2O$$

$$Fe + HNO_{3(d)} = Fe(NO_3)_2 + N_2O + H_2O$$

Soyuqda qatı HNO_3 təsiri altında Fe, Co, Ni passivləşir. Dəmir qaynar halda olan qatı qələvi məhlullarında həll olaraq hidroksokompleks əmələ gətirir:

$$Fe + NaOH_{(q)} + H_2O = Na_2[Fe(OH)_4] + H_2$$

Co və Ni qələvi məhlullarına qarşı davamlıdırlar. 600°C temperaturda Ni qələvilərlə əridildikdə reaksiyaya daxil olur.

Dəmir fəsiləsi elementlərinin kompleks birləşmələri. Dövri sistemin yarımuzun cədvəl formasında dəmir, rutenium və osmium ilə bir qrupda yerləşir . Digər sistematikaya görə isə, yəni dövri sistemin qısa variantanda dəmir, kobalt və nikel ilə bərabər dəmir fəsiləsi elementlərini təşkil edir. Atom quruluş nəzəriyyəisnə əsasən, beş d-orbitalı və onlarda yerləşən on elktron nəzərə alınarsa, on qrup d-elementinin mövcudluğu labüddür. Bu baxımdan dəmir 8-ci qrup elementlərinə aid olub, $...3d^64s^2$ elektron konfiqurasiyasına malikdir. d^5-elektron konfiqurasiyasıyalı dəmir (+3) ionları kifayət qədər davamlıdırlar. Bu oksidləşmə dərəcəsinə uyğun olan komplekslərin əksəriyyəti yüksəkspinlidirlər. Az miqdar istisnalara $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(dipy)_3]^{3+}$ komplekslərini aid etmək olar. d^6-elektron konfiqurasiyası Fe(II) ionlarına uyğundur. Qüvvətli sahə yaradan liqandlar ilə oktaedrik komplekslərdə, mərkəzi atomun d^6-konfiqurasiyasında liqand sahəsi ilə stabilləşmə enerjisi ən yüksək qiymətlərə malik olur. Dəmir (II) nisbətən davamlı olmasına baxmayaraq, yumşaq reduksiyaedicidir. Fe(II) komplekslərinin əksəriyyəti $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(NO)(CN)_5]^{2-}$ və $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ istisna olmaqla, yüksəkspinlidirlər.

Bu fəsilə elementlərinin d-səviyyəsinin defektli olmasından əlavə, 3d- elementləri içərisində dəmir yarımqrupu elementlərinin atom və ion radiuslarının daha kiçik olması və nəticədə polyarlaşdırıcı təsirin artması, liqandlar ilə davamlı əlaqələrin yaranması, bu birləşmələrin stabil olmasına səbəb olur. Bu elementlər üçün akvakomplekslər

$[E(OH_2)_6]^{2+}$, $[E(OH_2)_6]^{3+}$, ammiakatlar $[E(NH_3)_6]^{2+}$, $[E(NH_3)_6]^{3+}$, akvaamminokomplekslər $[E(NH_3)_5(OH_2)]^{2+(3+)}$ məlumdur. Fe(+2) və Co(+2) ammiakatları bərk və qatı ammoniyak məhlullarında davamlıdırlar. Nikelin ammiakatlarından fərqli olaraq dəmir və kobaltın ammiakatları suda parçalanırlar:

$$[E(NH_3)_6]^{2+} + 2H_2O = E(OH)_2 + 2NH_4^+ + 4NH_3$$

E(+3) ammiakatları içərisində ən davamlısı diamaqnit xassəli $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (daxili d^2sp^3 hibridləşmə) kompleksidir. Dəmir və qismən də kobalt hidroksidlərinin amfoter xarakterli olması onların hidroksokomplekslər əmələ gətirməsini əsaslandırır. Bu səbəbdən də onların hidroksidlərini qatı qələvi məhlullarında həll etdikdə hidroksokomplekslər $[E(OH)_6]^{3-}$ əmələ gəlir. Anion kompleksləri kimi dəmir fəsiləsi elementləri üçün halogenidli $M^{+1}[E^{+2}Hal_3]$, $M_2^{+1}[E^{+2}Hal_4]$, $M_3^{+1}[E^{+3}Hal_6]$ və s., rodanidli $M_2^{+1}[E^{+2}(CNS)_4]$, $M_4^{+1}[E(CNS)_6]$, $M_3^{+1}[E^{+3}(CNS)_6]$, və s. məlumdur.Bu birləşmələr içərisində ən davamlıları sianid- $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$ kompleksləridir. Nikel üçün (+2), kobalt və dəmir üçün isə həm (+2) və həm də (+3) oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn sianid kompleksləri məlumdur. Dəmirin sianid kompleksləri məhlulda dəmir ionları ilə tipik xarakter rəngli komplekslər verirlər. Belə ki, $K_3[Fe(CN)_6]$, Fe^{+2} ionları ilə çətin həll olan göy rəngli çöküntü:

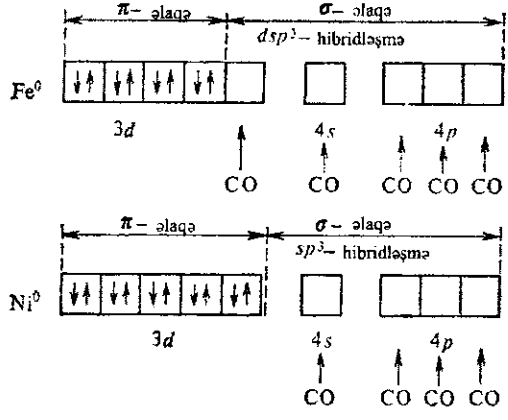
$$FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] = KFe^{+2}[Fe^{+3}(CN)_6] + 2KCl$$

$K_4[Fe(CN)_6]$ isə Fe^{3+} ionları ilə eyni empirik formullu $KFe^{+3}[Fe^{+2}(CN)_6]$ açıq-göy rəngli çöküntü əmələ gətirir. Burada yalnız Fe(+2) və Fe(+3) ionları yerlərini dəyişmiş olurlar. Bu, kompleks birləşmələr içərisində geniş yayılmış izomerlik növlərinə aiddir.

Vəsfi analizdə Fe(+3) ionlarının təyin edilməsi üçün qırmızı qan rəngli rodanid $Fe^{+3}[Fe^{+3}(CNS)_6]$kompleksindən istifadə edilir. Bu birləşmə dəmir rodanidin $Fe(CNS)_3$ avtokompleksi kimi müəyyən edilir:

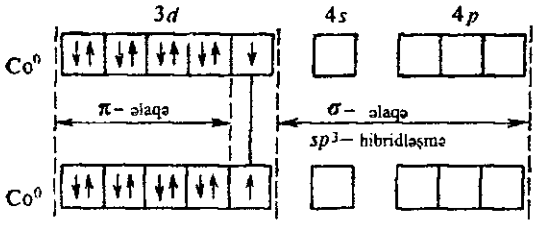
$2Fe(CNS)_3 = Fe_2(CNS)_6$

Dəmir fəsiləsi elementləri üçün xarakter olan komplekslər eyni zamanda onların kabonilləridir $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$, $Ni(CO)_4$. Bu birləşmələrdə metal atomlarının oksidləşmə dərəcəsi sıfra bərabərdir. Dəmir üçün daha mürəkkəb tərkibli karbonillər də məlumdur: $Fe_2(CO)_9$, $Fe_3(CO)_{12}$. Bu birləşmələr Me—Me əlaqəli klasterlərdir. Bütün karbonillər diamaqnit təbiətli maddələrdir. Bu onunla əlaqədardır ki, CO liqandları qüvvətli sahə yaradır və bunun nəticəsində Hund qaydasının əksinə olaraq, kompleks əmələ gətiricinin d-valent elektronları qoşalaşır. Kompleks əmələgətiricinin bölünməmiş elektron cütləri CO molekulları ilə donor-akseptor mexanizmi ilə π-əlaqəsi əmələ gətirir (kompleksəmələgətirici donor kimi). CO molekulunun bölünməmiş elektron cütü və kompleks əmələgətiricinin vakant orbitalları hesabına donor-akseptor mexanizmi ilə σ- əlaqələr əmələ gəlir (kompleksəmələgətirici akseptor kimi):



Əgər valent elektronlarının qoşalaşması zamanı heç olmazsa bir qoşalaşmamış elektron qalırsa, bu zaman mübadilə mexanizmi üzrə Me—Me əlaqəli klaster kompleksi yaranır:

Karbonil kompleksləri qızdırıldıqda qaz halında CO və metal alınmaqla parçalanırlar. Buna görə də karbonil komplekslərini təmiz metalların alınması üçün tətbiq edirlər.



Fe(II) və Fe(III) kompleksləri sulu mhlullarda davamlı birləşmələr olub, liqanların təsiri olmadıqda oktaedrik quruluşa malik olurlar. Fe(II) və Fe(III) ionları əsasən oksigen və kükürd atomları ilə koordinasiya olunan liqandlarla kompleks birlmələr əmələ gətirir. Azot atomu ilə koordinasiya olunan liqandlarla kompleslər (xüsusən Fe(III) üçün) daha az rast gəlinir. Belə ki, Fe(III) üçün sadə aminatlar (ammiakat məlumdur) məlum deyil. Lakin xelat əmələgətirici liqandlarla azot atomu (en, phen və s.) vasitəsi ilə koordinasiya baş tutur və Fe(II) asanlıqla Fe(III) qədər oksidləşən davamlı komplekslər əmələ gətirir.Fe(III) sulu məhlullarda (pH>3) polimerləşir. $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ qüvvətli turş mühitdə mövcud olur. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ daha zəif turşu xassələrinə malikdir.

Dəmirin Fe – S əlaqələri saxlayan klaster təbiətli komplekslərinin tədqiqi çox böyük maraq doğurur. Bu onunla əlaqədardır ki, onlar elektron ötürülməsində iştirak edən fermentlərin tərkibinə daxil olur və azotun fiksasiyasında (zəbtində) iştirak edir. Bu birləşmə asanlıqla havasız şəraitdə ilkin maddələrdən aşağıdakı reaksiya üzrə metanol mühitində alınır:

$$4FeCl_3 + 4HS^- + 6RS^- + 4CH_3O^- =$$

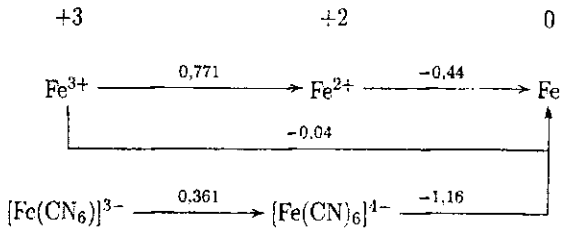
$$= [Fe_4S_4(SR)_4]^{2-} + RS - SR + 12Cl^- + 4CH_3OH$$

Reaksiyanın müxtəlif üzvi qrupların (R) iştirakı ilə getməsi, eləcə də reaksiya məhsullarının yüksək çıxımı, Fe_4S_4 karkas quruluşunun başqa mümkün olan qruplaşmalara nisbətən daha yüksək termodinamik davamlılığına dəlalət edir. Bu reaksiyada HS^- ionları sulfid liqand-

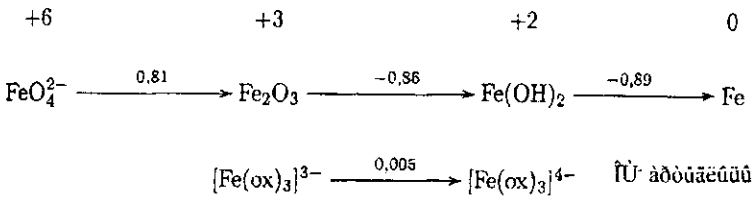
larının mənbəyi, RS^- həm liqand və həm də reduksiyaedici, CH_3O^- isə əsas rolunda çıxış edir. Kubik quruluşa malik klaster Fe və S atomlarını əks təpələrdə saxlayır, ona görə də S üç dəmir atomu üçün körpücük xarakteri daşıyır. Hər bir RS^- qrupu dəmir atomu yanında sonluq kimi yerləşir. Birelektronlu reduksiya prosesi zamanı klaster dəyişməz olaraq qalır və $[Fe_4S_4(SR)_4]^{3-}$ əmələ gətirir. Analoji klaster, elektron ötürücüsü olan, ferredoksin zülalının oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında iştirak edir.

Dəmir(II) kompleksləri içərisində xüsusi əhəmiyyətə malik olanı hemoqlobindir. Hemoqlobin Fe(II)-nin qanın zülalı ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmədir. Hemoqdobinin hesabına insan və heyvan qanı vasitəsi ilə oksigenin mənimsənilməsi və bütün orqanlara daşınması baş verir. Bu prosesin məğzi hemoqlobin ilə oksigenin dönər qarşılıqlı təsiri gamanı dəmirin ilkin yüksək spinli kompleksinə oksigenin birləşməsi durur. Nəticədə dörd azot atomu ilə birləşmiş dəmir atomlu kompleks aşağı spinli oktaedrik kompleksə çevrilir. Aşağıdakı sxemda dəmir üçün turş və qələvi mühitdə sulu məhlullarda standart redoks potensiallarının dayişməsi əks olunmuşdur:

Turş mühit



Qələvi mühit



$3d^74s^2$ eletronquruluşuna malik olan, dövri sistemin yarımuzun variantında 9-cu qrupda (VIIIB qrupu) yerləşən kobalt, dəmirə nisbətən duru xlorid və sulfat turşularında daha zəif, duru nitrat turşusunda isə daha intensiv həll olur. Bu zaman Co(II)-nin komplek birləşmələri $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ - akvaktionları əmələ gəlir. Alınmış kompleks birləşmələrdə $3d^7$ – elektron konfiqurasiyalı Co(II) ionu təhrif olunmuş oktaedrik əhatəlidir. $Co(OH)_2$ iki – termodinamiki cəhətdən az davamlı olan mavi və nisbətən daha davamlı, amfoter xassəli çəhrayı formada mövcud olur. $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ionunu turş məlulda oksidləşdirmək mümkün deyil. Bu isə $EoCo^{3+}/Co^{2+}$ potensialının çox yüksək qiymətləri ilə əlaqədardır:

$E^o[Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+} = 0,11V;$

Komplesəmələgətirici mühitdə Co(III)/Co(II) potensialı xeyli kiçikdir:

$E^o[Co(CN)_6]^{3-}/[Co(CN)_6]^{2+} = -0,83\ V$

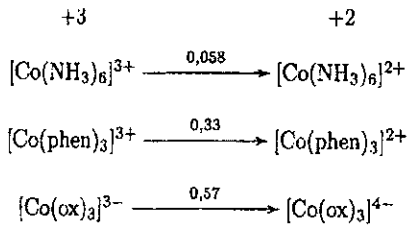
Kobalt üçün adi oksidləşmə dərəcələri (+2) və (+3) – dir. Son zamanlar bioloji əhəmiyyətə malik olan (vitamin B_{12} ilə əlaqədar) Co(I)-in sintetik «kobaloksim» kompleksləri təklif edilmişdir. Kobalt (III) - ün akvakompleksləri yalnız qüvvətli turş mühitdə davamlıdır. Co(III) –ün kimyası onun kompleks birləşmələrini əhatə edir. Bu birləşmələrin əksəriyyəti oktaedrik quruluşlu olub, aşağıspinli (d^6) komplekslərdir.

Co(II) komplekslərinin stereokimyası rəngarəngdir. Onlar içərisində ən geniş yayılmışları tetraedrik, müstəvi-kvadrat və oktaedrik quruluşlardır. Bu komplekslər arasında triqonal bipiramida və ya kvadrat piramida simmetriyalı birləşmələr də rast gəlinir. Kobalt (II) ionları üçün ən geniş yayılmış tetraedrik həndəsi quruluşdur. Bəzi hallarda bu quruluş oktaedrik forma ilə dinamik tarazlıqda olur. Kobaltın bu xüsusiyyəti xüsusi maraq doğurduğundan, son illər ərzində, müxtəlif həlledicilərdə Co(II)-nin çox saylı liqandlarla kompleksləri geniş

Turş mühit

Qələvi mühit

Neytral mühit



miqyasda öyrənilir. Aydındır ki, yaranan kompleslərin həndəsi quruluşu, liqandların donor atomları üçün qoyulmuş sterik tələblərdən asılı olur. Monodentat anion liqandları (Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, N^{3-}, OH^- ; $[CoX_4]^{2-}$, $[CoL_2X_2]$; L=PR_3), bir sıra hallarda isə böyük həcmli bidentat anionlar ilə əmələ gəlmiş komplekslər (N-alkilsalisilalaninat, iri betta-diketonat anionları) tetraedrik quruluşa malikdir. Co(II) dimetilqlioksim, aminooksalat, o-aminofenolyat anionları və etilenditiolat ilə müstəvi quruluşlu komplekslər əmələ gətirir.

Co(III) kompleksləri liqandların əvəzolunma reaksiyalarına qarşı yüksək inertlik göstərir. Bu xüsusiyyət bir sıra tədqiqat işlərində və ən əsası da aminturşu efirlərinin və peptidlərin hidroliz reaksiyalarının mexanizminin öyrənilməsində istifadə olunmuşdur. Aşağıdakı sxemda kobalt ücün turş və qələvi mühitdə sulu məhlullarda standart redoks potensiallarının dayişməsi əks olunmuşdur:

Bioloji nöqteyi nəzərdən mühüm əhəmiyyət kəsb edən Co(III) –in mürəkkəb kompleksi – B_{12} vitaminidir. Bu birləşmədə d^6 konfiqurasiyalı mərkəzi atom, ona tərəf yönəlmiş beş azot atomu və CH_3, CN, və s. qruplar ilə əhatə olunmuşdur.

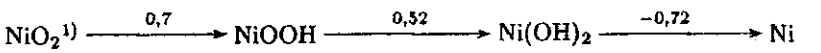
3d-Dekadasının səkkizinci elementi olan ...$3d^84s^2$ elektron konfiqurasiyalı nikel elementi üçün stabil oksidləşmə dərəcəsi (+2)-dir. Ni^{2+},

nikelin məhlulda mövcud ola bilən yeganə sadə ionudur. Sərt şəraitdə, qüvvətli oksidləşdiricilərin təsiri ilə daha yüksək oksidləşmə dərəcəli birləşmələri (+6–ya qədər) alına bilir. Nikel sıfır oksidləşmə dərəcəli kompleks birləşmələr də əmələ gətirir. Ni(III) kompleksləri Co(II)-nin uyğun kompleksləri ilə izoelektron olaraq, qüvvətli oksidləşdirici xassələr göstərirlər.

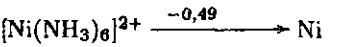
Aşağıdakı sxemdə nikel üçün turş və qələvi mühitdə sulu məhlullarda standart redoks potensiallarının dayişməsi əks olunmuşdur:

Turş mühit

Qələvi mühit



Neytral mühit



Nikel oktaedrik, tetraedrik və müstəvi kvadrat quruluşlu komplekslər əmələ gətirir. Onun neytral liqandlarla (H_2O, NH_3, en) əmələ gətirdiyi komplekslər əsasən oktaedrik quruluşa malikdirlər.

Nikelin monodentat anionlar, anion və neytral monodentat liqandlar ilə qarışıq-liqandlı kompleksləri (P və As atomları ilə koordinasiya olunmuş liqandlar və halogenidlər) isə tetraedrik quruluşludurlar. Bir sıra hallarda kompleksin oktaedrik və müstəvi kvadrat formaları da dinamik tarazlıqda olur. Bu xassə xüsusən elektron donor xassəli liqandlar (A = H_2O, piridin) əlavə edildikdə yüksəlir.

Xarakteristik birləmələr. Dəmir fəsiləsi elementləri oksigenlə EO, E_2O_3 E_3O_4($EO \cdot E_2O_3$) tipli oksidlər əmələ gətirir. Bu birləşmələrdən Fe_2O_3, Fe_3O_4, CoO, NiO daha davamlıdırlar. Dəmirin əmələ gətirdiyi FeO_3 kobalt və nikelin $CoO_2 \cdot nH_2O$ və $NiO_2 \cdot nH_2O$ tipli oksidləri davamsız birləşmələrdir.

FeO əsasi xassəli davamsız birləşmədir. Havada oksidləşərək Fe(III) törəmələrinə çevrilir. FeO dəmir oksidinin(III) - hidrogenlə havasız şəraitində reduksiyasından, dəmir karbonatın - $FeCO_3$ termiki parçalanmasından almaq olar.

$$Fe_2O_3 + H_2 = 2FeO + H_2O$$

$$FeCO_3\ FeO + CO_2$$

$Fe(OH)_2$ almaq üçün, Fe (II) duzlarına qələvilərlə havasız şəraitdə təsir edirlər.

$$FeCl_2 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + 2NaCl$$

Sarımtıl ağ rəngli $Fe(OH)_2$ çöküntüsü havada qonur rəngli $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$ qədər oksidləşir.

$$4Fe(OH)_2 + 2O_2 + nH_2O = 4Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$$

Bu reaksiya qüvvətli oksidləşdiricilərin (Cl_2, H_2O_2, NaClO) iştirakı ilə dərhal başa çatır.

$$2Fe(OH)_2 + H_2O_2 = 2Fe(OH)_3$$
$$2Fe(OH)_2 + NaClO + H_2O = 2Fe(OH)_3 + NaCl$$

FeO və $Fe(OH)_2$ əsasi xassəli maddələr olduqları üçün turşularla reaksiyaya daxil olaraq, duz əmələ gətirilər.

$Co(OH)_2$-in iki modifikasiyası mövcuddur: α-$Co(OH)_2$ göy, β-$Co(OH)_2$ isə çərayı rəngli çöküntülərdir. Hər iki modifikasiya suda pis həll olduğu halda, isti qatı qələvi məhlulları və mineral turşular ilə isə reaksiyaya daxil olurlar.

$Co(OH)_2$ quvvətli oksidləşdiricilər ilə (xlorlu və bromlu su, H_2O_2, hipoxloridlər və s.) qələvi mühitdə reaksiyaya girərək tünd qonur rəngli $Co_2O_3 \cdot nH_2O$ əmələ gətirir:

$2Co(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH = Co_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaBr$

$2Co(OH)_2 + NaClO + H_2O = Co_2O_3 \cdot 3H_2O + NaCl$

$Co(OH)_2$ ammoniyakla həm ammonium duzlarının iştirakı ilə və həm də onlarsız reaksiyaya daxil olaraq, ammiakatlar əmələ gətirir:

$2Co(OH)_2 + 4NH_3 + 2NH_4Cl = [Co(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$

$2Co(OH)_2 + 6NH_3 = [Co(NH_3)_6](OH)_2$

Yaşıl rəngli nikel hidroksid $Ni(OH)_2$, nikel (II) duzlarına qələvilərin təsirindən alınır. Bu maddə suda və qatı qələvi məhlullarında pis həll olduğu halda, turşular və ammonium hidroksidlə reaksiyaya girir:

$Ni(OH)_2 + 6NH_4OH = [Ni(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$

$Fe(OH)_2$ və $Co(OH)_2$ –dən fərqli olaraq $Ni(OH)_2$ açıq havada hidrogen peroksidinin təsirinə qarşı davamlıdır. O yalnız qələvi mühitdə qüvvətli oksidləşdiricilərin təsiri altında $Ni_2O_3 \cdot nH_2O$ çevrilir.

$2Ni(OH)_2 + Cl_2 + 2NaOH = Ni_2O_3 \cdot 3H_2O + NaCl$

Dəmirin daha davamlı oksidi Fe_2O_3-dur. Amfoter xassələrə malik olan Fe_2O_3 qələvi və ya soda ilə əridildikdə ferritlər əmələ gətirir:

$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2$

Bu birləşmələr suda tamamilə hidroliz edirlər.

$MeFe_2O_4$ tərkibli ferritləri şpinellər sinfinə aid edilirlər.

Fe_2O_3 oksidləşdiricilərin iştirakı ilə qələvilərlə əridildikdə ferratlar əmələ gətirir:

$$Fe_2O_3 + 4KOH + 3KNO_3 = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$$

Ferratlara uyğun gələn turşu H_2FeO_4 və onun anhidridi FeO_3 sərbəst halda mövcud deyil. Oksidləşmə dərəcəsi (+6) olan dəmirin bu birləşmələri qüvvətli oksidləşdiricidirlər.

$Fe(OH)_3$, dəmir (III) duzlarına qələvi və ya qələvi metalların karbonatları ilə təsir etdikdə alınır.

$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + NaCl + CO_2$$

$Fe(OH)_3$ qələvi mühitdə qüvvətli oksidləşdiricilərin təsiri altında ferratlara çevrilir:

$$2Fe(OH)_3 + 10KOH + 3Br_2 = 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

Ferratlar termiki qeyri-stabil birləşmələr olduğundan, artıq 100 - 200°C temperaturda parçalanaraq ferritlərə çevrilirlər:

$$4K_2FeO_4 = 4KFeO_2 + 2K_2O + 3O_2$$

Kobalt (III) və nikelin (III) oksid və hidroksidləri suda pis həll olan, oksidləşdirici xassələrə malik maddələrdir:

$$Co_2O_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4CoSO_4 + O_2 + 10H_2O$$

Fe, Co, Ni halogenidləri bu elementlərin həm (+2) və həm də (+3) oksidləşmə dərəcələrinə uyğundur.

Qeyd edildiyi kimi dəmirdən nikelə getdikcə elementlərin (+3) oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn birləşmələrinin davamlılığı azalır, bu da özünü çox aydın şəkildə dəmir fəsiləsi elementlərinin halogenidlərində göstərir. Göstərilən qanuna uyğunluğa halogenlər sırasın-

da flüordan yoda getdikcə elementlərin oksidləşdirici xassələrinin zəifləməsi də təsir edir. Belə ki dəmir üçün $FeHal_2$ və $FeHal_3$ flüor, xlor və brom üçün məlumdur. Yodla dəmirin qarşılıqlı təsiri zamanı yalnız FeI_2 alınır. Digər dəmir dihalogenidləri birbaşa qarşılıqlı təsir nəticəsində yox, dəmir, onun oksid və hidroksidlərinin hidrogen halogenid turşuları ilə kimyəvi reaksiyasından alınır. Buxar fazada $FeCl_3$ dimer halında olub, Fe_2Cl_6 molekullarından ibarət olur. Kobalt üçün trihalogenidlər yalnız flüor və xlor üçün alınmışdır. Bu birləşmələr çox davamsızdırlar. $CoCl_3$ rütubətli şəraitdə təmamilə hidroliz edir. CoF_3 almaq üçün CoF_2 birləşməsinə sərbəst flüor ilə təsir edirlər. $CoCl_3$ isə -5°C temperaturda aşağıdakı reaksiya üzrə sintez edilir:

$$Co_2O_3 + 6HCl = 2CoCl_3 + 3H_2O$$

Reaksiyanın mənfi temperaturlarda aparılmasının səbəbi, suyun dondurularaq mühitdən kənar edilməsidir. Brom və yodla kobalt yalnız dihalogenid əmələ gətirir. Nikel, ümumiyyətlə trihalogenid əmələ gətirmir, lakin onun bütün halogenlərlə dihalogenidləri məlumdur.

Dəmir fəsiləsi elementlərinin hamısı xalkogenlərlə fəal qarşılıqlı təsirdə olaraq EX və EX_2 tipli birləşmələr əmələ gətirir. Monoxalkogenidləri elementlərin birbaşa qarşılıqlı təsirindən və uyğun duz məhlulları ilə həll olan sulfidlərin reaksiyasından almaq olar:

$$CoCl_2 + (NH_4)_2S = CoS + 2NH_4Cl$$

Bu zaman suda çətin həll olan qara çöküntülər əmələ gəlir. Kobalt və dəmirin E_2S_3 və E_3S_4 tipli sulfidləri sintez edilmişdir. Bunların birincisində elementin oksidləşmə dərəcəsi +3, digərində isə E_3O_4 qarışıq oksidinə oxşar olaraq (ES E_2S_3) (+2) və (+3) kimidir. Bütün xalkogenidlər dəyişkən tərkibli fazalardır və onların tərkibi alınma üsulundan və reaksiyanın aparılma şəraitindən çox asılıdır.

Dəmir triadası elementlərinin pniktogenidləri, silisidləri, karbidləri, boridləri əsasən metallıq xassəli maddələrdir. Bütün elementlər

üçün E_3C, kobalt və dəmir üçün isə həm də E_2C tipli karbidlər xarakterdir.

Dəmir fəsiləsi elementlərinin VA (15) qrup elementləri ilə əmələ gətirdiyi birləşmələr - nitridlər, fosfidlər, arsenidlər digər d-elementlərindən fərqli olaraq, nisbətən az termiki davamlılığa malikdirlər. Belə ki, onlar qızdırıldıqda termiki dissosiasiyaya uğrayaraq, bəsit maddə şəklində pniktogenidləri (VA/15 qrup elementləri) və həmin elementlərlə kasıb olan binar birləşmələri əmələ gətirirlər:

$$2EPn = E_2Pn + Pn$$

Dəmir yarımqrupu elementlərinin fosfid, arsenid və stibidləri lehimlənmiş ampulalarda bəsit maddələrin birbaşa sintezindən alırlar. Bu birləşmələr üçün tipik fazalar kimi E_3Pn, E_2Pn, EPn və EPn_2 tipli birləşmələri göstərmək olar. Bunlardan EP_2, EP_3 və $FeAs_2$ yarımkeçirici, digərləri isə metallıq xassəli maddələrdir.

Silisidlər tərkibinə və elektrofiziki xassələrinə görə fosfid və arsenidlərə bənzər olub, onlara nisbətən daha çətin əriyən və termiki davamlıdırlar.

Dəmir fəsiləsi elementlərinin boridləri (E_2B, EB, E_3B, Ni_3B_2, Ni_2B_3) çətin əriyən metallid xassəli maddələrdir.

Dəmir fəsiləsi elementləri və xüsüsiylə də nikel böyük miqdarda hidrogen udmaq xassəsinə malikdirlər. Temperatur artdıqca metallarda hidrohenin həll olması artır ($H > 0$) . Həll olmuş hidrogen metalın tərkibində atomar halda olur.

Dəmir fəsiləsi elementlərinin metallokimyası. Keçid elementlərinin böyük bir hissəsi kimi dəmir fəsiləsi elementləri də bərk halda yaxşı həlledicidirlər. Onlar öz aralarında və başqa keçid elementləri ilə xüsusi metallokimyəvi xassələrə və izomorf quruluşa malik olan sonsuz bərk məhlullar əmələ gətirirlər.

Fe, Co və Ni keçid elementləri ilə qarşılıqlı təsirinin xarakter xüsusiyyəti Kurnakov birləşmələrinin əmələ gəlməsidir. Fe—Pt, Fe—Pd, Fe—Co, Fe—Mn, Fe—Ni, Co—Ni, Co—Mn, Co—Cr, Ni—Cu

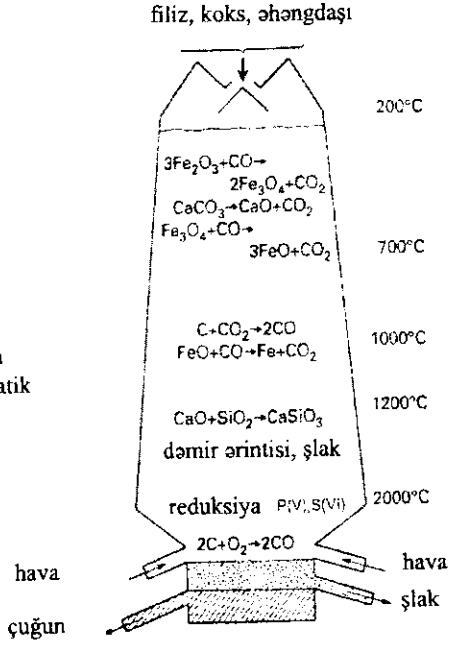
sistemlərində belə birləşmələr məlumdur. Dəmir triadası elementləri IA-, IIA-qrup elementləri, gümüş, civə, tallium, qurğuşun ilə qarşılıqlı təsirdə olmurlar. Digər p-metalları ilə (Al, Ga, In, Sn) intermetallik birləşmələr əmələ gətirirlər ($FeAl_2$, CoSn, $CoSn_2$, Ni_3Al, NiAl, Ni_3Ga, NiIn, Ni_3Sn).

Tətbiqi. Qara metallurgiyanın əsasını dəmirin xəlitələri olan polad və çuqun təşkil edir. Tərkibində 2%-dən çox karbon olan xəlitələr - çuqun adlanır. Bu xəlitələr tərkibindəki karbonun miqdarına görə üç sinfə bölünür:

- evtektikaya qədər (austenit + ledeburit)

- evtektik (ledeburit)

- evtektikadan sonra (ledeburit + sementit).



Şək. 30. Domna sobasının sxematik təsviri.

Soyudulmanın sürətindən, karbonun və leqirləşdirici əlavələrin miqdarından asılı olaraq, iki növ : ağ (karbonlu əlavə kimi sementit Fe_3C) və boz (sementit əvəzinə qrafit) çuqun almaq olar.

Tərkibində 2%-ə qədər karbon saxlayan dəmir xəlitələri polad adlanır. Poladların tərkibindəki karbonun miqdarından və legirləşdirici əlavələrdən asılı olaraq müxtəlif növ oda, korroziyaya davamlı, konstruksiya xəlitələri alınır.

Nikel və kobalt da müxtəlif xəlitələrin istehsalında, legirləşdirici əlavə kimi geniş tətbiq edilir.

Kobalt və nikeldən üzvi sintez proseslərində katalizator kimi də istifadə edirlər.

PLATİN FƏSİLƏSİ ELEMENTLƏRİ

Platin metallarının valent elektron quruluşu digər VIII qrup elementlərindən müəyyən qədər fərqlənir, bu isə onların ns elektronlarının (n-1)d səviyyəsinə sıçraya bilmə imkanları ilə bağlıdır. Elektronların qarşılıqlı keçidini təmin edən ns və (n-1)d energetik səviyyələrinin enerjisinin yaxın olmasıdır. Elə bu səbəbdən də VIII B qrup elementləri müxtəlif valent halında və oksidləşmə dərəcələrində mövcud olurlar. Valent elektronlarının normal dolması yalnız Os və Ir üçün xarakterikdir. Palladium Dövri sistemdə yeganə elementdir ki, normal halda onun ns səviyyəsində elektron yoxdur. Platin də Dövri sistemin digər elementlərindən davamlı d^9 elektron konfiqurasiyasının olması ilə seçilir. Bu elementlərin valen elektron quruluşu aşağıdakı kimidir:

Ru - $4d^7 5s^1$	Rh - $4d^8 5s^1$	Pd - $4d^{10}(5s^0)$
Os - $(4f^{14})5d^6 6s^2$	Ir - $(4f^{14})5d^7 6s^2$	Pt - $(4f^{14})5d^9 6s^1$

VIII B qrup elementlərinin bəzi xassələri 18 saylı cədvəldə verilmişdir.

Platin fəsiləsi elementlərinin atom (0,133-0,138 nm) və ion radiuslarının (E^{4+} 0,062-0,063 nm) qiymətləri çox yaxındır. Nisbi elektromənfiliklərin böyüklüyü (2-2,2) və biri-birindən az fərqlənməsi onların kimyəvi reaksiyalara qarşı müəyyən qədər az meylli olmasına yəni nəcibliyinə və eyni zamanda xassələrinin oxşarlığına dəlalət edir. Bu elementlər üçün 0-dan +8 kimi bütün oksidləşmə halları mümkündür. Horizontal sırada maksimal oksidləşmə dərəcəsinin azalması meyli qeyd edilir. Birinci diadaya daxil olan Ru – Os hətta birinci tərtib birləşmələrdə belə (+8) oksidləşmə dərəcəsi göstərə bilirlər. İkinci diadanın elementləri olan Rh – Ir kompleks birləşmələrdə (+6) oksidləşmə dərəcəsi göstərirlər. Üçüncü diadanı təşkil edən Pd və Pt

Platin fəsiləsi elementlərinin bəzi xassələri

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Yer qabığında miqdarı (% kütlə payı)	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Atom radiusu, nm	0,133	0,134	0,137	0,135	0,136	0,138
İon radiusu, nm	0,062	0,065	0,064	0,065	0,065	0,064
İonlaşma potensialı,V	7,366	7,46	8,336	8,5	9,1	9,0
NEM	2.0	2,1	2,1	2,1	2,1	2,2
$t_{ər}$, ^0C	2334	1960	1552	3050	2443	1769
Sıxlıq, q/sm^3	12,45	12,41	12,02	22,61	22,50	21,45
$E^0(E^{2+}_{(məh)}/E)$,V	+0,45	+0,6	+0,987	+0,7	+1,0	+1,2

üçün isə tipik oksidləşmə dərəcələri (+2) və (+4) -dür. Xassələrinə görə I diadanın elementləri VIIB(7) qrup elementlərini xatırladır (Te və Re). Pd və Pt isə IB qrup elementləri ilə xassəcə yaxınlıq göstərir.

Bu elementlər nadir və səpələnmiş elementlərdir 10^{-6} – 10^{-7} kütlə% . Bu elementlər yanaşı və külçə şəklində tapılırlar. Aşqar şəklində onlar mis, dəmir, xrom, nikel filizlərində də rast gəlir. Platin fəsiləsi elementləri əsasən sulfido-arsenid, bəzi hallarda isə oksid tipli filizlərdə toplanmış olur.

Bu elementlərin ayrılması və təmizlənməsi (affinaj) çox çətin prosesdir. Əvvəlcə filizlər zənginləşdirilir və alınmış qarışıqdan Cu və Ni əridilib kənar edilir. Elektrolitik təmizləmə zamanı Pt metalları anod şlamlarında toplanır. Şlamları çar arağında həll edirlər, bu zaman osmiumdan başqa bütün metallar $H_2[PtCl_6]$, $H_2[RuCl_6]$ və s. kompleks birləşmələr şəklində məhlula keçirlər, osmium isə OsO_4 şəklində çökür. Sonra məhluldan ammonium xlorid ilə platin $(NH_4)_2[PtCl_6]$ şəkilində çökdürülür. Digər platinoidlər ardıcıl olaraq əsas məhluldan ayrılır. İridiumu, nitrat turşusunun iştrakı ilə ammonium xloroiridat $(NH_4)_2[IrCl_6]$ kompleks birləşməsi kimi əsas məhlulun buxarlandırıl-

ması nəticəsində ayırırlar. Platin və iridium çökdürüldükdən sonra sulfat turşusu ilə turşulaşdırılmış məhluldan palladium, rutenium və rodium metallik sinklə reduksiya nəticəsində alınır. Alınmış toz şəkilli metalları çar arağında həll edirlər. Reaksiya nəticəsində palladium məhlula keçir, Rh, Ru və az miqdarda Pt ilə Ir qarışığı çöküntüdə qalır. Məhlulda qalan palladium neytral kompleks şəkilində $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ çökdürülür. Affinaj prosesi zamanı alınan kompleks birləşmələrin reduksiyası nəticəsində platin fəsiləsi metallarını almaq mümkün olur:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + 4H_2 = Pt + 2NH_4Cl + 4HCl$$

$$[Pd(NH_3)_2Cl_2] + H_2 = Pd + 2NH_4Cl$$

Rutenium və rodiumdan ibarət olan metallik çöküntü sulfat turşusunda həll edilir, sonradan rodium $[Rh(NH_3)_3]Cl_3$ şəklində məhluldan çökdürülür, ruteniumu isə RuO_4 şəkilində qovub çıxarırlar və reduksiya edilir:

$$RuO_4 + 4H_2 = Ru + 4H_2O$$

Toz şəkilli rodium metalı onun duzlarının hidrogen, formaldehid, oksalat turşusu və başqa reduksiyaedicilərlə reaksiyası nəticəsində alınır:

$$4[Rh(NH_3)_3]Cl_3 + 3CH_2O + 3H_2O = 4Rh + 3CO_2 + 12NH_4Cl$$

Platin fəsiləsi elementlərini başqa üsullarla da almaq olar. Belə ki, metallik osmiumu almaq üçün onun duzlarını sinklə reduksiya edirlər:

$$K_2OsCl_6 + Zn = Os + 2ZnCl_2 + 2KCl$$

Palladiumu birləşmələrinin termiki parçalanmasından almaq olar:

$$Pd(NO_3)_2 = Pd + 2NO_2 + O_2$$

İridium, nikelin rafinə prosesinində əmələ gələn anod şlamından və çöküntülərdən ayrılan "osmiridium "-dan ayrılır. Bunun üçün "osmiridium"" və ya bu elementlərlə zəngin, zərhəldə çətin həll olan platinoidlər fraksiyası BaO_2 ilə əridilir və bundan sonra bir sıra əməliyyatlar nəticəsində alınan açıq-qırmızı rəngli $(NH_4)_2[IrCl_6]$ çöküntüsü termiki parçalanma prosesinə məruz edilir:

$$Os + 4BaO_2 = OsO_4 + 4BaO$$

$$(NH_4)_2[IrCl_6] = Ir + 2NH_4Cl + 2Cl_2$$

Dispers platini, heksaxlorplatinat turşusunun hidrogen, formaldehid və ya qələvi mühitdə hidrazin ilə reduksiyasından alırlar:

$$H_2[PtCl_6] + N_2H_4 + 6NaOH = Pt + 6NaCl + N_2 + 6H_2O$$

Yüksək təmizlik dərəcəsinə malik olan platini almaq üçün zona əridilmə üsulundan istifadə olunur.

Hal-hazırda platin fəsiləsi elementlərini biri-birindən ayırmaq və təmizləmək üçün iondəyişdirici qətranlardan və üzvi ekstragentlərdən istifadə edirlər.

Xarici görünüşlərinə görə platin fəsiləsi elementləri gümüşə bənzəyirlər. Monomorf elementlərdir. K.ə. 12 bərabər sıx qablaşmış kristal qəfəs əmələ gətirirlər. Ru, Os heksaqonal sıx qablaşmış kristal qəfəs, qalanları isə səthə mərkəzləşmiş kubik quruluş əmələ gətirirlər. Çox kiçik atom həcmləri var ona görə də sıx qablaşırlar. Pt fəsiləsi elementləri çətin əriyən metallardır. Horizontal triadada ərimə temperaturunun azalması cütləşməmiş elektronların (n-1)d səviyyəsində azalması yəni kovalent əlaqənin payının azalması ilə əlaqədardır. Birinci triadanın metalları yüngül, ikinci triadanın metalları isə ağır platinoidlərə aiddirlər. Bu elementlər içərisində platin və palladium daha yüksək plastikliyə malik metallardır.

Platin fəsiləsi elementləri nəcib metallar sırasına daxil olub, gərginlik sırasında hidrogendən sağda yerləşirlər. Bu metallar adi

şəraitdə korroziyaya məruz olmurlar. Yalnız osmium tozu hətta soyuqda belə tədricən oksidləşərək OsO_4 çevrilir. Qızdırıldıqda rutenium və osmium asanlıqla oksidləşərək EO_2 və EO_4 tipli oksidlər əmələ gətirir. Şiddətli qızdırılma şəraitində rodium və iridium da oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olur. Ən az oksigenə hərislik üçüncü diadanın elementlərinə - platin və palladiuma xasdır. Onlar oksigenlə praktiki olaraq reaksiyaya daxil olmurlar.

Bütün platinoidlər hidrogen udma xassəsinə malikdirlər. Bu baxımdan palladium onların arasında xüsusi yer tutur. Belə ki bir həcm palladium təxminən 900 həcm H_2 udmağa qabildir. Bu zaman o, özünün parlaqlığını itirir, kövrəkliyi artır, maqnit nüfuzluluğu azalır, müqavimətə davamlılığı dəyişir. Platin, 450°C temperaturda təxminən 70 həcm hidrogen udur. Hidrogen udma qabiliyyəti ən az osmiuma xasdır.

Platin yarımqrupu elementlərinin hamısı kompakt halda oksidləşdirici olmayan, mineral turşuların təsirinə qarşı davamlı maddələrdir. Palladiumdan başqa bu metalların heç birinə hətta qaynar nitrat turşusu belə təsir etmir. Palladium təxminən 300°C temperaturda qatı nitrat və sulfat turşuları ilə reaksiyaya daxil olur:

$$Pd + 2H_2SO_4 = PdSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

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

Platin yalnız çar arağı (zərhəl) ilə qarşılıqlı təsirdəolaraq, heksaxlorplatinat turşusunu əmələ gətirir:

$$3Pt + 18HCl + 4HNO_3 = 3\ H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

Platin eyni zamanda oksigenin iştirakı ilə xlorid turşusunda həll olur:

$$Pt + 6HCl + O_2 = H_2[PtCl_6] + 2H_2O$$

Turşularla qarşılıqlı təsirin əksinə olaraq, platin sırası elementləri qələvilərə qarşı az davamlıdırlar. Onlar oksidləşdiricilərin iştirakı ilə qələvilərlə əridildikdə suda yaxşı həll olan birləşmələr əmələ gətirirlər:

$$Ru + KClO_3 + 2KOH = K_2RuO_4 + KCl + H_2O$$

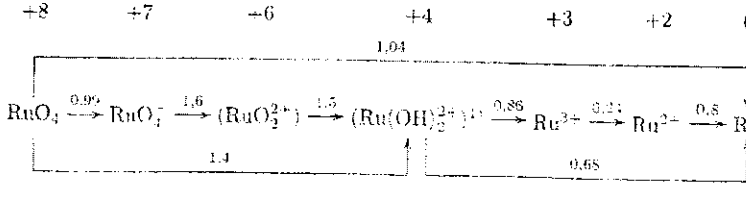
$$Os + 3KNO_3 + 2KOH = K_2OsO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

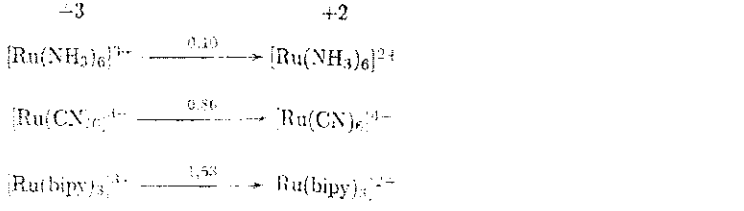
Bu duzlar rutenatlar və osmatlar adlanırlar.

Aşağıdakı sxemlərdə platin fəsiləsi elementlərinin turş və gələvi mühitdə sulu məhlullarda standart redoks potensiallarının dayişməsi əks olunmuşdur:

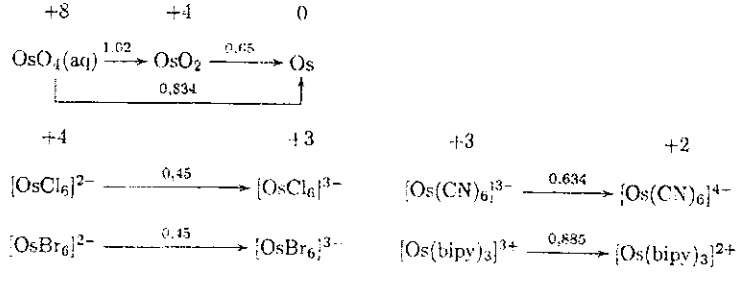
d-Blok VII qrup

Turş mühit



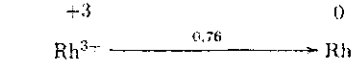


Turş mühit

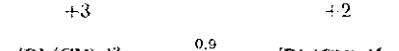


d-Blok IX qrup

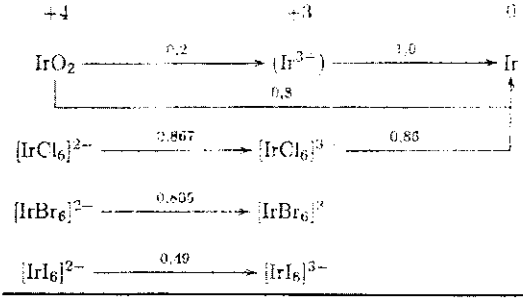
Turş mühit



Neytral mühit

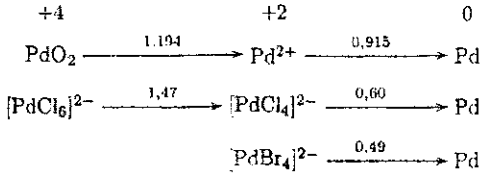


Turş mühit

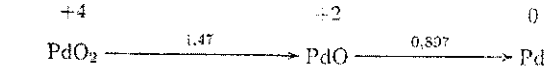


d-Blok X qrup

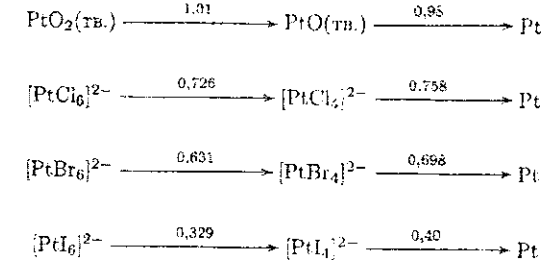
Turş mühit



Qələvi mühit



Turş mühit



Bununla əlaqədar qeyd etmək lazımdır ki, platin qablarda qələvi əritmək olmaz.

Platin fəsiləsi elementlərindən olan iridiumu məhlula keçirmək üçün iridium tozunu natrium xlorid məhlulunda xlorlaşdırırlar:

$$Ir + 2Cl_2 + 2NaCl = Na_2[IrCl_6]$$

Közərdilmiş rodium ilə $KHSO_4$ ərintisinin qarşılıqlı təsirindən suda yaxşı həll olan rodium sulfat alınır:

$$2Rh + 12KHSO_4 = Rh_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6K_2SO_4 + 6H_2O$$

Qələvi metalların sianidləri platinlə su buxarının iştirakı ilə reaksiyaya daxil olur:

$$Pt + 4KCN + 2H_2O = K_2[Pt(CN)_4] + 2KOH + H_2$$

Xarakteristik birləşmələri. Platin qrupu elementlərindən yalnız Os və Ru öz qrupları üçün xarakter olan oksidləşmə dərəcəsi göstərir və uyğun uçucu oksidlər OsO_4 və RuO_4 əmələ gətirir. Bu oksidlər koordinasiya nöqteyi-nəzərindən doymuş birləşmələr olduğundan, onlara uyğun hidroksidlər mövcud deyil. Onlar suda həll olur, lakin onunla heç bir qarşılıqlı təsirdə olmurlar. Bu oksidlərin turşu xarakteri, onların əsasi hidroksidlərlə reaksiyaya daxil olaraq, kompleks duzlar əmələ gətirməsində özünü göstərir:

$$OsO_4 + 2KOH = K_2[OsO_4(OH)_2]$$

Belə duzlara uyğun gələn turşular akvaturşular $H_2[OsO_4(OH)_2]$ adlanır.

Osmium(VIII) və rutenium (VIII) oksidləri qüvvətli oksidləşdirigilərdir:

$$OsO_4 + 2HCl = OsO_2 + Cl_2 + H_2O$$

Onları qələvilərlə əritdikdə osmatlar və rutenatlar əmələ gəlir:

$$2RuO_4 + 4NaOH = 2Na_2RuO_4 + O_2 + 2H_2O$$

Osmium və rutenium tetraoksidləri qızdırıldıqda dioksidlərə çevrilirlər:

$$OsO_4 = OsO_2 + O_2$$

RuO_4, osmium tetraoksidə nisbətən az davamlı birləşmə olduğundan, qızdırıldıqda partlayışla parçalanır. RuO_4 və OsO_4 uçucu oksidləri olduqca zəhərli maddələrdir.

Rutenium üçün ən davamlı oksid qara rəngli RuO_2 birləşməsidir. Bu oksid, ruteniumu 600°C temperaturda oksigen mühitində qızdırmaqla alırlar. Eyni tərkibli oksid osmium üçün də məlumdur. Onu, osmium (VIII) oksidinin ehmallı reduksiyasından alırlar. Yüksək temperaturlarda OsO_2 disproporsionlaşır, RuO_2 isə parçalanaraq oksigen ayırır:

$$2OsO_2 = Os + OsO_4$$

$$RuO_2 = Ru + O_2$$

OsO_2 və RuO_2 suda və turşularda həll olmayan oksidlərdir. Onların uyğun hidroksidləri amfoter xassəli maddələr olub, tetraxloridlərin hidrolizi nəticəsində alınır:

$$ECl_4 + 2H_2O = E(OH)_4 + 4HCl$$

$Os(OH)_4$ və ya $OsO_2 \cdot 2H_2O$ kimi ifadə olunan osmium (IV) hidroksid əsasən osmium duzlarının CO_2 mühitində natrium hidroksid və ya karbonatla birgə qızdırılması nəticəsində alırlar:

$K_2[OsCl_6] + 4NaOH = OsO_2 \cdot 2H_2O + 4NaCl + 2KCl$

$OsO_2 \cdot 2H_2O$ suda və turşularda pis həll olan tünd-göy rəngli tozdur.

Ruteniumun hidroksidləri - $Ru(OH)_2$, $Ru(OH)_3$, $Ru(OH)_4$, ruteni-um duzlarının (II,III,IV) qələvilərlə qarşılıqlı təsirindən və Ru(II) duzlarının oksidləşməsindən alırlar.

İkinci diadanın elementləri olan rodium və iridium xassələrinə görə kobalta çox bənzəyirlər. Onlar üçün daha xarakter oksidləşmə dərəcəsi (+3)-dür. İridium bundan başqa (+6) və (+4) oksidləşmə dərəcəsi də göstərdiyi halda, rodium üçün belə birləşmələrin yaran-ması xarakter deyil. Metallik rodiumun havada qızdırılması və ya onun nitratlarının közərdilməsi nəticəsində qara-qonur rəngli, α -Al_2O_3 (korund) ilə izomorf olan toz şəkilli Rh_2O_3 alınır. Yüksək temper-aturlarda bu oksid parçalanaraq, oksigen ayırır:

$2Rh_2O_3 = 4RhO + O_2$

İridium oksidi Ir_2O_3, 400°C temperaturda disproporsionlaşır, 800°C -dən yuxarı temperaturlarda isə parçalanaraq oksigen ayırır:

$2Ir_2O_3 = Ir + 3IrO_2$

$2Ir_2O_3 = 4Ir + 3O_2$

Dispers iridiumun 1000°C temperaturda oksigenlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində IrO_2 alınır. Bu birləşmə daha yüksək temperaturlarda irid-ium və oksigenə parçalanır.

Rodium (III) duzlarının qələvilərlə qarşılıqlı təsirindən turşu və qələvilərdə həll olan sarı rəngli həlməşiyə bənzər $Rh(OH)_3$ çöküntüsü alınır. Rodiumun həm də hidratlaşmış $RhO_2 \cdot 2H_2O$ tərkibli oksidi alın-mışdır. Bu birləşmə açıq-yaşıl rəngli, turşu və qələvilərdə yaxşı həll olan bərk maddədir. İnert mühitdə qızdırdıqda o, Rh_2O_3 çevrilir.

$Ir(OH)_3$, iridium duzlarına karbon qazı mühitində qələvilərlə təsir etdikdə yaşıl çöküntü şəklində alınır:

$Na_3[IrCl_6] + 3NaOH = Ir(OH)_3 + 6NaCl$

Qələvi mühitdə qatı nitrat turşusunun və ya oksigenin təsiri ilə $Ir(OH)_3$ oksidləşərək IrO_3-ə çevrilir. İridium hidroksid (III) qızdırıldıqda disproporsionlaşır:

$4Ir(OH)_3 = Ir + 3Ir(OH)_4$

$Ir(OH)_4$ dolayı üsul ilə alınır:

$2Na_3[IrCl_6] + 6NaOH + H_2O + 1/2O_2 = 2Ir(OH)_4 + 12NaCl$

$Ir(OH)_4$ qələvilərdə demək olar ki, həll olmadığı halda, turşularda asanlıqla həll olur.

Üçüncü diada elementlərinin (Pd və Pt) oksidləri və hidroksidləri çox davamsız maddələrdir. Palladiumun ən davamlı oksidi olan PdO, dispers palladiumun oksigen mühitində qızdırılması nəticəsində alınır. PdO turşularda həll olmadığı halda, onun hidroksidi turşularla asanlıqla reaksiyaya daxil olur.

Platin oksigen mühitində qızdırıldıqda oksigeni udaraq, dəyişkən tərkibli oksidlər qarışığı əmələ gətirir. Temperatur artdıqca bu birləşmələr ilkin komponentlərə dissosiasiya edir. Elə buna görə də bu metalın oksid və hidroksidlərini dolayı üsullar ilə alırlar. Bütün bu birləşmələr davamsızdırlar.

Palladium oksidi PdO 800°C temperaturda, platin oksidi PtO isə 550° temperaturda bəsit maddələrə parçalanır. Platin və palladiumun əmələ gətirdikləri hidratlaşmış oksidləri $E_2O_3 \cdot nH_2O$ çox davamsız maddələrdir. $Pd_2O_3 \cdot nH_2O$ artıq otaq temperaturunda parçalanır, qızdırıldıqda isə partlayır. Palladiumun (IV) hidratlaşmış oksidini aşağıdakı kimi alırlar:

$K_2[PdCl_6] + 4KOH = PdO_2 \cdot 2H_2O + 6KCl$

$PdO_2 \cdot 2H_2O$ oksidləşdirici xassələrə malik, duru turşu və qatı qələvi məhlulları ilə reaksiyaya girən, tünd-qırmızı rəngli maddədir. Bu birləşmə artıq 200°C -dən yuxarı temperaturlarda parçalanır:

$$2PdO_2 \cdot 2H_2O = 2PdO + O_2 + 4H_2O$$

$Pt_2O_3 \cdot nH_2O$, $PdO_2 \cdot 2H_2O$ tipli birləşmələr uyğun duzların natrium karbonat və natrium hidroksid ilə qarşılıqlı təsirindən alınır. $PtO_2 \cdot 2H_2O$ suda pis həll olan, amfoter xassəli, sarı rəngli tozdur.

Platin fəsiləsi elementləri nəcib metallar sırısına daxil olmasına baxmayaraq, onlar qızdırıldıqda halogenlər, xalkogenlər, azotdan başqa digər pniktogenlər, silisium və borla reaksiyaya daxil olaraq, binar birləşmələr əmələ gətirirlər.

Platinoidlər reaksiyaya daxil olan komponentin təbiətindən asılı olaraq müxtəlif tərkibli halogenidlər əmələ gətirirlər. Bunların içərisində daha xarakter olanları flüoridlər və xloridlərdir. Palladiumdan (PdF_2, PdF_3, PdF_4) başqa butun platin fəsiləsi elementləri üçün EF_3, EF_4, EF_5, EF_6 tipli, rutenium və osmium üçün isə həm də EF_8 kimi flüoridlər məlumdur. Xloridlərdə yenə də palladium müstəsna olmaqla metalların ən yüksək oksidləşmə dərəcəsi (+4) -ə bərabərdir. Palladium üçün yalnız $PdCl_2$ məlumdur. $EHal_2$, $EHal_3$, $EHal_4$ tipli halogenidlər duzabənzər birləşmələrdir və bunlarda metalın oksidləşmə dərəcəsi artdıqca hidrolizə meyillilik də artır. Belə ki, $EHal_4$ birləşmələri sulu mühitdə tam hidrolizə uğramış olurlar.

Halogenidlərdə metalın oksidləşmə dərəcəsi (+5) -dən yüksəyə qalxdıqca, birləşmələr təmamilə kovalent xarakterli olurlar. Bu binar birləşmələr yalnız flüoridlərdir - EF_5, EF6, EF_8. Onlar molekulyar kristal quruluşlu, asan əriyən, uçucu maddələrdir. Yüksək oksidləşmə dərəcəli flüoridlər arasında PtF_6, IrF_6 çox qüvvətli oksidləşdirici olduğu halda, OsF_6 və OsF_8 bu xassələrə malik deyillər. OsF_8 hidroliz etdikdə OsO_4 alınır:

$$2IrF_6 + 10H_2O = 2Ir(OH)_4 + 12HF + O_2$$

$2RhF_6 + 3Cl_2 = 2RhF_3 + 6ClF$

$OsF_8 + 4H_2O = OsO_4 + 8HF$

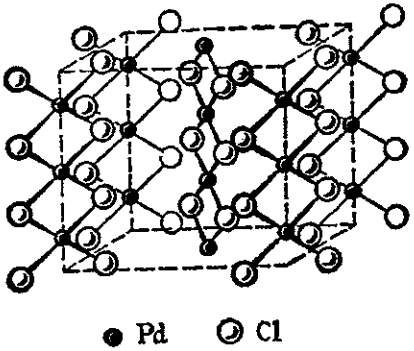
Bu birləşmələr içərisində ən yaxşı öyrənilənləri platin və palladiumun xloridləridir. $PdCl_2$ adətən palladiumun zərhəl ilə qarşılıqlı təsirindən alırlar:

$3Pd + 2HNO_3 + 6HCl = 3PdCl_2 + 2NO + 4H_2O$

Qırmızı-qonur rəngli hiqroskopik kristal maddə olan $PdCl_2$ -nin quruluşu aşağıdakı kimidir:

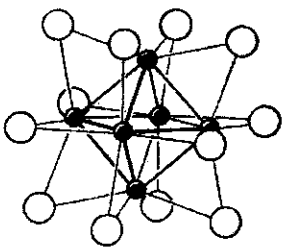
Su ilə qarşılıqlı təsir zamanı $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ kristalhidratı əmələ gəlir. Palladium (II) xloridin sulu məhlulundan dəm qazı buraxdıqda sərbəst Pd alınır:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + 2HCl + CO_2$$



Şək.31. $PdCl_2$ quruluşu

$PtCl_2$, platin ilə xlorun qarşılıqlı təsirindən alınır. Qara-qırmızı rəngli $PtCl_2$ kristalları klaster tipli birləşmələrdir $[Pt_6Cl_{12}]$:



M_6X_{12}

Palladium(II) xloriddən fərqli olaraq, $PtCl_2$ suda həll olmadığı halda xlorid turşusunda yaxşı həll olur. Bu zaman $[PtCl_4]^{2-}$ ionları əmələ gəlir. Belə fərz edilir ki, palladiumdan fərqli olaraq, platinin klaster tipli birləşmələr əmələ gətirməsi, platinin daha yüksək

süblimə (atomlaşma) enerjisinə malik olması (platin üçün 56 kC/q-at, palladium üçün isə 381 kC/q-at) ilə əlaqədardır.

Heksaxlorplatinat turşusunu xlor mühitində közərtdikdə platin tetraxlorid alınır:

$$H_2[PtCl_6] = PtCl_4 + 2HCl$$

Qırmızı - qonur rəngli susuz $PtCl_4$, su ilə qarşılıqlı təsirzamanı $PtCl_4 \cdot 5H_2O$ kristalhidratını əmələ gətirir. Platinin tetrahalogenidləri hidrogen halogenid turşuları və əsasi halogenidlərlə reaksiyaya daxil olaraq kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər:

$$PtCl_4 + 2HCl = H_2[PtCl_6]$$
$$PtCl_4 + 2NaCl = Na_2[PtCl_6]$$

$[PtF_6]^{2-}$ ionu müstəsna olmaqla $[PtHal_6]^{2-}$ ionları çox davamlıdırlar. Heksaxlorplatinat məhlulları ilə $AgNO_3$ qarşılıqlı təsiri zamanı açıq-qonur rəngli $Ag_2[PtCl_6]$ çöküntüsü əmələ gəlir. $Na_2[PtCl_6]$ -dan fərqli olaraq, K^+, Rb^+, Cs^+ və NH_4^+ heksaxloplatinatlar suda pis həll olaraq sarı çöküntülər əmələ gətirirlər.

Heksaxlorplatinat turşusu $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ qırmızı-qonur rəngli, hiqroskopik, suda, spirtdə, efirdə yaxşı həll olan kristal maddədir. Onu platin ilə zərhəlin qarşılıqlı təsirindən də almaq olar:

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

Platin heksaflüorid PtF_6 tünd-qırmızı rəngli uçucu kristal maddədir ($t_{ər}$=61°C, t_{qay}=69°C). Bu birləşmə platin ilə flüorun birbaşa qarşılıqlı təsirindən alınır. Çox qüvvətli oksidləşdirici maddə olan PtF_6, ən qüvvətli flüorlaşdırıcı agentdir. Belə ki, o, BrF_3 -ü BrF_6-ya, metallik uranı UF_6-ya, hətta molekulyar oksigeni $O_2^+[PtF_6]^-$, ksenonu $Xe^+[PtF_6]^-$ qədər oksidləşdirir.

Platin fəsiləsi elementləri üçün EX və EX_2 tərkibli xalkogenidlər daha xarakterdir. Birinci diadanın elementləri rutenium və osmium

yalnız RuX_2 və OsX_2 kimi xalkogenidlər əmələ gətirirlər. Üçüncü diadanın elementləri platin və palladiumun, rutenium və osmiumdan fərqli olaraq, xalkogenlərə olan hərislik oksigenə nisbətən çoxdur. Onlar həm mono- və həm də dixalkogenidlər əmələ gətirirlər. İkinci diadanan elementləri rodium və iridium aralıq yer tuturlar və onların əmələ gətirdiyi xalkogenlərin miqdarı birinci diadanın elementlərinə nisbətən çoxdur.

Platin və palladiumun dixalkogenlərindən fərqli olaraq, digər elementlərin dixalkogenidləri pirit tipli quruluşa malikdirlər. Platin və palladium dixalkogenidləri "kation-anion " əlaqəli laylı heksaqonal quruluşlu maddələrdir. Monoxalkogenidlər, tetraqonal qəfəsli (hər iki komponentin k.ə. = 4) kuperit PtS tipli quruluşluşludurlar.

Platin yarımqrupu elementlərinin xalkogenidlərini bəsit maddələrin birbaşa sintezindən almaq olar.

Kompleks birləşmələri. Platin fəsiləsi elementləri üçün kompleks birləşmələr çox xarakterdir. Bu elementlər Dövri sistemin bütün elementlərinə nisbətən ən yaxşı kompleks əmələ gətirənlərdir. Platin fəsiləsi elementlərinin dəmir triadası elementlərinə nisbətən valent orbitalları nüvədən daha uzaqda yerləşdiyindən, kompleks əmələgətiricinin liqandlarla donor-akseptor qarşılıqlı təsiri asanlaşır. Platin qrupu elemntləri liqand kimi zəif turşuların anionları ilə asidokomplekslər (CN^-, CNS^-, CH_3COO^- və s.), halogenid kompleksləri, neytral liqandlı kation kompleksləri (əsasən akva- və ammino-) əmələ gətirirlər. Bu elementlər üçün "0 " oksidləşmə dərəcəli kompleks birləşmələr də (karbonillər) məlumdur. Lakin onlar, dəmir triadası elementlərinin karbonillərinə nisbətən az əhəmiyyətlidirlər.

Kompleks əmələgətiricinin (+2) oksidləşmə dərəcəsinə uyğun olan kompleks birləşmələr, əsasən platin və palladium üçün xarakterdir. Belə birləşmələrə halogenid $[PtCl_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$ və amminokompleksləri $[E(NH_3)_4]^{2+}$misal göstərmək olar. Platin və palladiumun $H_2[ECl_4]$ tipli birləşmələri davamlı daxili sferaya malik olan, qüvvətli turşulardır. Platin (II) və palladiumun kompleks halogenidlərinin davamlılığı $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ sırasında artır, bu isə E–Hal qarşılıqlı təsirində Hal^-

ionunun boş d-orbitalının ölçülərinin böyüməsi ilə π-dativ əlaqənin güclənməsinin nəticəsidir. Burada π-dativ qarşılıqlı təsirin güclənməsi, palladiumdan platinə keçdikcə halogenid və sianid komplekslərinin davamlılığının artmasını izah edir. Bu elementlər üçün flüorid tipli kompleklər məlum deyil.

Platin üçün (+2) oksidləşmə dərəcəsinə uyğun sianid tipli $[Pt(CN)_4]^{2-}$ kompleks birləşmələr də məlumdur.

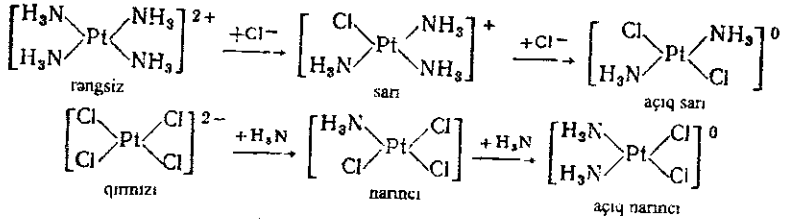
Rutenium və osmiumun sianid komplekslərində kompleks əmələgətiricinin k.ə.=6 $[E(CN)_6]^{4}$. Platin fəsiləsi elementləri üçün (+2) oksidləşmə dərəcəli kompleks birləşmələrindən rodanidləri $[E(CNS)_4]^{2-}$ və oksalatları $[E(C_2O_4)_2]^{2-}$ da misal göstərmək olar.

Palladium (II) və platin (II) üçün elə birləşmələr də məlumdur ki, orada Pt (II) və Pd (II) eyni zamanda həm anionun və həm də kationun tərkibinə daxil olur: $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. Yaşıl rəngli bu birləşmə aşağıda göstərilən reaksiya nəticəsində çökür:

$$[Pt(NH_3)_4] + K_2[PtCl_4] = [Pt(NH_3)_4][PtCl_4] + 2KCl$$

Palladium üçün qırmızı rəngli uyğun birləşmə sintez edilmişdir.

Platin (II) və palladiumun (II) kation və anion kompleksləri ilə yanaşı müxtəlif neytral kompleksləri $[E(NH_3)_4X_2]$ də məlumdur. Burada $X = Cl^-, Br^-, NO_2^-$. Bu tipli birləşmələr üçün həndəsi sis-trans izomerlik xarakterdir. Məsələn, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ birləşməsinin rəngləri ilə fərqlənən iki sis-trans izomeri mövcuddur:



Göstərilən izomerlərin alınma üsulları biri-birindən fərqlənir. Sis-izomer, tetraxloplatinat (II) kompleksində xlor ionlarının ammoniyak ilə əvəz olunması nəticəsində alınır:

$$K_2[PtCl_4] + 2H_3N = [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2KCl$$

Trans- izomerini almaq üçün isə tetraammin-platin kompleksində iki ammoniyak molekulunu xlor ionları ilə əvəz edirlər:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl = [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2\ NH_4Cl$$

Platin və palladium üçün (+3) oksidləşmə dərəcəli kompleks birləşmələr məlum olmadığı halda, Ru, Os, Rh və Ir üçün çox xarakterdir. Halogenid tipli komplekslər kristalhidrat şəklində ($M_3[EHal_6]\cdot H_2O$ və $M_3[EHal_6]\cdot 3H_2O$) bu elementlərin hamısı, ammiakatlar $[E(NH_3)_6]^{3+}$ - rutenium, rodium və iridium, sianid $[E(CN)_6]^{3+}$ və rodanidlər $[E(CNS)_6]^{3+}$ isə yalnız rodium və iridium üçün xarakterdir.

Kompleks əmələgətiricinin oksidləşmə dərəcəsi (+4) -ə bərabər olan kompleks birləşmələr bütün platinoidlər və xüsusi ilə də platin üçün xarakterdir. Platin qrupu elementlərinin hamısı üçün $[EHal)_6]^{2-}$ tipli kompleks birləşmələr xarakterdir. Platin (IV) eyni zamanda hidrokso - $[Pt(OH)_6]^{2-}$, sianid - $[Pt(CN)_6]^{2-}$, rodanid - $[Pt(CNS)_6]^{2-}$ və s. kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Qüvvütli ikiəsaslı turşu olan heksaxlorplatinat turşusu və onun duzları $H_2[PtCl_6]$ platin (IV) üçün xarakter birləşmələrdir.

Platin fəsiləsi elementləri üçün (+5) oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn kompleks birləşmələrin sayı olduqca azdır. Bu elementlərin hamısı (palladium müstəsna olmaqla) yalnız kompleks flüoridlər $[EF_6]^-$ əmələ gətirirlər. Platinin (+5) oksidləşmə dərəcəsində, $O_2^+[PtF_6]^-$ kimi unikal kompleksi mövcuddur. Bu birləşmənin xarici sferasını molekulyar oksigen kationu əmələ gətirir və reduksiyaedici kimi çıxış edir.

Platin fəsiləsi elementlərindən palladium və platin üçün oksigenli turşuların duzları məlumdur. Bu birləşmələrdə kationun oksidləşmə dərəcəsi (+2)-yə müvafiq ($ESO_4\cdot 2H_2O$; $E(NO_3)_2\cdot 2H_2O$; $E(ClO_4)_2\cdot 4H_2O$; $Pd(CH_3COO)_2$) olur. Həmin qrupun ikinci diadasının elementləri olan, Rh və Ir əmələ gətirdikləri duzlarda (+3) oksidləşmə

dərəcəsi göstərirlər. Bu duzlar əsasən sulfatlar və zəylərdir. Rutenium və osmium üçün ən davamlı hal maksimal oksidləşmə dərəcəsi olduğundan, onlar kation şəklində duz əmələ gətirmirlər.

Platin qrupu elementlərinin metallokimyası. Platin fəsiləsi metalları öz aralarında, dəmir triadası, VIIB və IB qrup elementləri ilə sonsuz bərk məhlullar əmələ gətirirlər. Horizontal analogiyanın təsdiqi kimi rutenium və osmiumun manqan, texnesium və reniumla, palladium və platinin isə mis gümüş və qızıl ilə sonsuz bərk məhlullar əmələ gətirməsini göstərmək olar. Palladium və platin eyni zamanda dəmir triadası elementlərinin hamısı, rodium və iridiumla qarşılıqlı olaraq biri-birində həll olurlar. Rodium və iridium VIIB və IB qrup elementləri ilə sonsuz bərk məhlullar əmələ gətirmirlər.

Platinoidlər eyni zamanda P, As, C, Si, O və s. həll edirlər. Onlarda ən pis həll olan metallar, sp - və IIA qrup elementləridir.

Platin yarımqrupu elementlərinin əmələ gətirdiyi intermetallik birləşmələr, bertollid xassəli, tipik qeyri-stexiometrik birləşmələrdir. Onların hamısı və xüsusi ilə də platin və palladium üçün Kurnakov birləşmələrinin əmələ gəlməi xarakterdir.

Tətbiqi. Platin fəsiləsi metalları və onların xəlitələri mikroelektronika, avtomatika, radioelektronika, dəqiq cihazqayırma obyektlərində, istiyə davamlı konstruksiya materialların hazırlanmasında, korroziyaya davamlı material, müxtəlif kimya sənayesi proseslərində katalizator kimi, təbabət və zərgərlik işlərində geniş tətbiq edilir.

MİS YARIMQRUP ELEMENTLƏRİ

Dövri sistemin IB (11) qrupuna mis Cu, gümüş Ag və qızıl Au elementləri daxildir. Bunlar d- elementlərinə aid edilir. Mis yarımqrupu elementlərinin elektron konfiqurasiyası aşağıdakı kimidir :

Cu [Ar] $3d^{10}\ 4s^1$ Ag [Kr] $4d^{10}\ 5s^1$ Au [Xe]$5d^{10}\ 6s^1$

Əslində bu elementlər $(n-1)d^9ns^2$ elektron quruluşlu olmaladırlar. Lakin $d^9 \rightarrow d^{10}$ keçidi enerji cəhətdən əlverişli olduğundan, mis yarımqrupu elementlərinin valent elektron konfiqurasiyası $(n-1)d^{10}ns^1$ kimidir. Bu elementlər üçün +I, +2, +3 oksidləşmə dərəcələri xarakterikdir. Mis üçün daha xarakter oksidləşmə dərəcələri +1 və +2, qızıl üçün +1 və +3, gümüş üçün isə +1 bərabərdir. IB qrup elementlərinin ion əlaqəli birləşmələri (Cl^-, CN^-, NH_3, H_2O liqandarları ilə) asanlıqla kompleks duzlara çevrilirlər. Mis və onun analoqlarının +I oksidləşmə dərəcəli birləşmələrində k. ə. 2, +2 və +3 oksidləşmə dərəcəli birləşmələrində isə k. ə. 4 bərabər olur.

Mis yarımqrupu elementlərinin nisbətən az aktiv olması iki faktorla izah edilir:

- s-elektronlarının xaricdən əvvəlki (n-1) d- , qızılda isə həm də (n-2) f-səviyyəsinin altına nüfuz etməsi;
- d- və birgə d- və f- sıxlaşma (kontraksiya) hesabına atom radiuslarının qələvi metalların atom radiuslarına nəzərən çox kiçik olması ($r_K > r_{Cu}$, $r_{Rb} > r_{Ag}$, $r_{Cs} > r_{Au}$) . Elə bu səbəbdən də IB qrup elementləri qələvi metallara nisbətən daha böyük birinci ionlaşma potensialları və nisbi elektromənfiliklə xarakterizə edilirlər. İon radiusları özlərindən əvvəlki elementlərinkindən az fərqlənir. Atom və ion radiusları arasında fərq Cu→Au doğru azalır və bu fərq nüvənin yükü artdıqca güclənir. Buna görə də onların hidroksilərində əsası xassə zəifdir.

Təbii ehtiyatları: Yer qabığının kütlə payı ilə Cu - $4,7 \cdot 10^{-3}$%, Ag - $1 \cdot 10^{-5}$%, Au - $5 \cdot 10^{-8}$% təşkil edir. Misin 14 izotopu məlumdur (kütlə ədədi 57-dən 70-ə qədər). Bunlardan (^{63}Cu 69,1%) və (^{65}Cu 30,9%) stabil və təbiətdə tapılan izotoplarıdır. Gümüşün iki stabil təbii izotopu ^{107}Ag - 51,35%, ^{108}Ag - 48,65% mövcudur. Qızılın təbiətdə bir stabil izotopu $^{197}_{79}$Au vardır. Onun praktiki əhəmiyyəti olan radioaktiv izotoplarından $^{198}_{79}$Au yarım parçalanma dövrü $T_{1/2}$ =2,967, $^{195}_{79}$Au $T_{1/2}$ = 185 gündir. Bu izotoplar radioterapiyada tətbiq edilir.

Bu elementlər külçə şəklində tapılırlar. Kütləsi 112 kq olan ən iri Au külçəsi Avstraliyada tapılmışdır. Təbiətdə mis, əsas etibarilə sulfid mineralları şəklində tapılır: $CuFeS_2$ – xalkopirit (qızılı mis kolçedanı), Cu_2S – xalkozin (mis parıltısı), $CuFeS_4$ – bornit (göy), CuS – kovellin, $Cu_2(OH)_2CO_3$ – malaxit (tünd yaşıl), $CuCl_2 \cdot 3CuO$ – atakamit, $Cu_2(OH)_2CO_3$ – lazurit (göy), Cu_2O – kuprit və s.

Gümüş sərbəst halda az rast gəlir, onun əsas mineralı olan Ag_2S – arqentit (gümüş parıltısı), AgCl – aldadıcı buynuz polimetallik filizlərdə bir komponent kimi omaqla Cu, Ni, Pb sulfidlərilə bir yerdə tapılır. Burada az miqdarda qızıl da olur. Qızıl əsasən külçə şəklində sərbəst metal kimi tapılır. $AuTe_2$ – kalaverit (Afrikada) şəklində də Au mineralına rast gəlinir.

Alınma üsulları: Mis çox qədim zamanlardan istesal edilir. Onun 0,2%-li filizi sənaye əhəmiyyətli hesab olunur. Adətən filizdə misin miqdarı ən çox 1%-ə çatır. Bu filizlərin tərkibindəki əsas qarışıqlar - SiO_2, silikatar, dəmir birləşmələri (əsasən FeS_2) və bir sıra başqalarıdır. Misin alınma prosesini aparmaq üçün onu ilk öncə qarışıqlardan təmizləmək tələb olunur.

Sənayedə misi bir sıra üsullarla alırlar. Bu üsulların əsas mahiyyəti ondan ibarətdir ki, dəmirin sulfidləri FeS_2 və FeS oksigenlə Cu_2S nisbətən daha tez oksidləşirlər. Prosesin ilk mərhələsində başlanğıc konsentrat SiO_2 iştirakı ilə hava üfürməklə əridilir:

$$2CuFeS_2 + 5O_2 + 2SiO_2 = 2Cu + 2FeSiO_3 + 4SO_2$$

$$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2$$

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$$

Bu zaman oksidləşdirilməmiş ilkin məhsulun tərkibində Cu_2S və az miqdarda FeS qalır. Misi dəmirdən, boş süxurlardan ayırmaq üçün alınmış kütlə havanın iştirakı ilə yandırılır. Bu zaman dəmir sulfidləri FeO və SO_2 əmələ gətirir. Sonradan əmələ gəlmiş qalığa qum və koks əlavə edilir və əridilir. Alınmış şixtanın əridilməsi zamanı iki maye faza əmələ gəlir: Cu_2S və FeS (maye şteyn) alt təbəqədə, dəmir birləşmələri isə şlak şəklində üst layda yığılır və kənara axıdılır. Şteynə konvertorda flyusun iştirakılə hava üfürülür, nəticədə

$$Cu_2S + 3O_2 = Cu_2O + SO_2$$

$$Cu_2S + Cu_2O = Cu + SO_2$$

reaksiyaları üzrə ərintidə mis alınır, FeS isə şlak şəklində kənar edilir.

Sonra misi flyusun iştirakı ilə oksidləşricilərlə əritməklə, təmizləyirlər. Bu zaman qarışıqlar şlaka keçir və beləliklə də 99,3-99,6%-li mis alınır. Misin sonrakı təmizlənməsini elektroliz etməklə aparırlar. Bunun üçün anodu natəmiz qalın mis çubuqdan, katodu isə nazik təbəqə şəklində təmiz misdən hazırlayırlar. Elektrolit olaraq H_2SO_4 əlavə edilmiş $CuSO_4$ məhlulu götürülür. Nəticədə katodda 99,95 - 99,99%-li mis alınır. Elektrolizyorun vannasının dibindəki çöküntüdə (şlamda) Ag, Au, platin ailəsi metalları, Se, Te, As yığılır. Bu üsuldan nəcib metalların alınması, elektroliz prosesinin xərclərini tam ödəyir.

Müəyyən miqdar misi kasıb hidrometallurgiya üsulu ilə alırlar. Bunun üçün filizdəki mis birləşmələrini məhlula keçirirlər. Əgər filiz Cu_2S tərkiblidirsə onda:

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 4FeSO_4 + 2CuSO_4 + S$$

Əgər filiz $Cu_2(OH)_2CO_3$ (malaxit) və ya mis oksidləri tərkiblidirsə, zəif sulfat turşusu ilə onu məhlula keçirir və bundan sonra misi ya dəmir tozu ilə reduksiya edir və ya da ki alınmış mis duzunu elektrolizə uğradırlar:

$$Cu^{+2} + Fe^{o} = Cu^{o} + Fe^{+2}$$

$$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{o}$$

Misi eyni zamanda onun oksidlərindən karbo- və hidrogenotermiya üsulları ilə də alınır:

$$CuO + C = Cu + CO$$

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

Gümüşü, bir sıra natəmiz metalların təmizlənmə proseslərindən alırlar. Misin elektrokimyəvi təmizlənməsi zamanı alınan anod şlamından da gümüş ayrılır. Gümüşü polimetallik Ag-Pb-Zn sulfid filizlərindən alırlar. Zənginləşdirilmiş filiz oksigen iştirakı ilə oksidləşdirildikdən sonra əridilir. Bu zaman təbəqələşmə prosesi yaranır: gümüş - sink və qurğuşun təbəqəsi. Qurğuşundan gümüşün qalıqlarını ayırmaq məqsədi ilə ərintiyə Zn əlavə edilir və gümüş Ag_2Zn, Ag_2Zn_5, AgZn, Ag_3Zn, $AgZn_3$ intermetallidləri şəklində ayrılır. Bu birləşmələr qurğuşun ərintisi üzərində gümüş təbəqəsi şəklində toplanırlar. Onu yığaraq sinki qovurlar (qaynama temperaturu $906^{o}C$). Qurğuşun - oksid şəklində ayrılır. Alınmış Ag elektrolizlə təmizlənir. Qurğuşunda olan sinki isə qələvinin iştirakı ilə oksidləşdiricilərlə əritməklə ayırırlar:

$$2Zn + O_2 + 4NaOH = 2Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Qızılı, qızıl olan qazıntını xırdalayıb yumaqla ayırırlar. Bu üsul qum - SiO_2 ilə qızılın sıxlıqlarının kəskin fərqlənməsinə əsaslanır.

Amalqama üsulu ilə qızıl almaq üçün, üzəri civə ilə örtülmüş mis lövhələrin üzərindən su ilə qazıntını buraxırlar. Üzəri oksid təbəqəsindən azad qızıl civə ilə dərhal amalqama əmələ gətirir. Bu amalqamadan civəni buxarlaşdırmaqla qızılı ayırırlar. Qızıl əsasən P.R.Baqrationun adı ilə bağlanan kimyəvi üsul ilə alınır.

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na\,[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

Məhluldan qızılı ayırmaqda ion mübadilə qətranlarından da istifadə edirlər. Hər il dünyada bir neçə milyon ton mis, on minlərlə ton gümüş və bir tondan çox qızıl istehsal olunur.

Cədvəl 19

Mis yarımqrup elementlərinin bəzi xassələri

	Cu	Ag	Au
Yer qabığında miqdarı, (% kütlə payı)	$3{,}4\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{-7}$
Atom radiusu, nm	0,128	0,1 44	0,144
İon radiusu, nm	0,093	0,113	0,137
İonlaşma potensialı, V	7,726	7,576	9,226
NEM	2,0	1,9	2,3
Ərimə temperaturu, °C	1083	960,5	1063
Qaynama temperaturu, °C	2600	2212	2947
Sıxlıq ρ, q/sm^3	8,96	10,5	19,3
$E^0(E^+_{(məh)}/E)$,V	0,521	0,799	1,691
$E^0(E^{2+}_{(məh)}/E)$,V	0,337	-	-
$E^0(E^{3+}_{(məh)}/E)$,V	-	-	1,50
Bərkliyi			
mn/m^2	372	275	245
el.keç. (Hg=1)	57	59	40
ist.keç. (Hg=1)	46	49	35
$t_{ər}$, °C	1083	961	1063
$t_{qay.}$ °C	2360	2184	2677
sətlik (almaz 10)	3,0	2,7	2,5

Xassələri: Sərbəst halda bu metallardan Cu qırmızı, Ag – ağ, Au –sarı rəngli nisbətən yumşaq, metal parlaqlığı olan bərk maddələrdir. Mis yarımqrupu elementlərinin bir sıra fiziki xassələri 19 saylı cədvəldə verilmişdir.

Mis yarımqrupu elementləri nisbətən az kimyəvi aktivliyə malikdir. Gərginlik sırasında hidrogendən sonra yerləşirlər. Turşulardan hidrogen çıxara bilmirlər. Standart şəraində mis, gümüş və qızıl hidrogen ionlarının təsiri ilə oksidləşmədiyindən, yəni nəcib elemen xarakteri daşıdıqları üçün, onlar platin ilə bərabər zərgərlik işlərində tətbiq edilir. Lakin qatı xlorid turşusu ilə mis müstənalıq təşkil edərək reaksiyaya girir:

$$Cu + 4HCl = 2H[CuCl_2] + H_2$$

Bu zaman kompleks birləşmə əmələ gəlir və nəticədə misin elektrod potensialı mənfi qiymət alır.

IB (11-ci) qrup elementləri birləşmələrində müxtəlif oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Mis üçün xarakter oksidləşmə dərəcəsi +1 və +2, gümüş üçün +1, qızıl üçün isə +1 və +3-dür. Sulu məhlullularda $Cu^+(aq)$ və $Au^+(aq)$ disproporsionlaşır:

$$2Cu^+(aq) \rightarrow Cu(b) + Cu^{2+}(aq)$$

$$3Au^+(aq) \rightarrow 2Au(b) + Au^{3+}(aq)$$

Cu(I), Ag(I) və Au(I) kompleksləri xətti quruluşludur. Bu elementlərin xətti komplekslər əmələlm gətirməsi ns, np və (n-1)d- xarici orbitalların enerji baxımından biri - birinə çox yaxın olması ilə izah oluna bilər.

Bu elementlərdən yalnız mis oksigenlə reaksiyaya girir. Ag və Au nəcib metallara aid edilir, Onlar qızdırdıqda belə oksigenlə oksidləşmirlər. Mis qırmızı rəngli Cu_2O və CuO – qara rəngli oksidlər əmələ gətirir.

Flüor mislə passivləşdirici xassələrə malik olan flüorid təbəqəsi əmələ gətirdiyindən, onlar bir-birilə praktiki olaraq reaksiyaya girmirlər. Qızdırdıqda Cu və Ag kükürdlə Cu_2S və Ag_2S, xlorla $CuCl_2$, $AgCl$, $AuCl_3$ birləşmələrini əmələ gətirirlər. Misin kompleks birləşmə əmələ gətirməsi ilə nəticələnən oksidləşmə və reduksiya reaksiyaları məlumdur.

$$2Cu + KCN + 2H_2O = 2K[Cu(CN)_2] + 2KOH + H_2$$

Mis və gümüş nitrat turşusunda analoji olaraq asan həll olurlar:

$$3Cu + 8HNO_{3(duru)} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$Ag + 2HNO_{3(qatı)} = AgNO_3 + NO + H_2O$$

Qızıl isə nitrat turşusunda HNO_3 həll olmadığı halda, çar arağında asan həll olur:

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

Bu zaman aşağıdakı aralıq reaksiyalar gedir:

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + H_2O$$

$$NOCl = NO + Cl$$

$$Au + 3Cl = AuCl_3$$

$$AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4]$$

$$AuCl_3 + NOCl = NO[AuCl_4]$$

Qalan əlavə yarımqruplarda olduğu kimi mis yarımqrup elementlərinin yüksək oksidləşmə dərəcəsinin sıra nömrəsinin artması ilə

stabiləşməsi müşahidə olunur. Məsələn, sulu məhdlullarda Au^+ ionu Au^0 və Au^{3+} disproporsiya edir. Sulu məhlulda Au^+ ancaq kompleks birləşmə şəklində davamlıdır, məsələn $[Au(CN)_2]^-$. Kompleks birləşmələrində metal-liqand əlaqəsi əhəmiyyətli dərəcədə kovalentdir. Kovalent əlaqə Cu, Ag, Au halogenli birləşmələri üçün də xarakterikdir. Ona görə də bunlar asan əriyən birləşmələrdir. Cu, Ag - katalitik aktivliyə malikdirlər. Xüsusilə yüksək dispersli Ag, üzvi birlşmələrin oksidləşməsi üçün effektiv katalizatordur.

Birləşmələri: Cu, Ag, Au birləşmələri fərqləndiyi üçün ayrılıqda şərh olunacaqdır. Mis hidrogenlə bir başa birləşmir. Misin (+2) oksidləşmə dərəcəsi, mis (+1)-dən davamlıdır. Mis hidridi (I) efir məhlulunda litium-alümohidridilə mis yodidin(I) CuI təsiri ilə alırlar:

$$Li[AlH_4] + 4CuI = 4CuH + LiI + AlI_3$$

CuH, 100°C temperaturda asanlıqla parçalanan, qonur-qırmızı tozdur. Havada oksidləşir. Mis oksigenlə qırmızı Cu_2O, qara CuO və davamsız Cu_2O_3 mis oksidlərini əmələ gətirir.

$$Cu_2O_3 = 2CuO + 1/2O_2$$

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$

$$4CuO = 2Cu_2O + O_2 \text{ (oksigen mühitində)}$$

$$Cu_2(OH)_2CO_3 = 2CuO + H_2O + CO_2$$

CuO - hidrogenlə asan reduksiya olunur.

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

Cu_2O mis oksidini (I), $CuSO_4$ məhluluna qələvi və reduksiyaedici (qlyükoza, hidrozin və ya hidroksilamin) əlavə etməklə hazırlayırlar.

Əvvəlcə yüksək dispersliyə malik sarı rəngli CuOH alınır və tezliklə iri hissəciklərə çevrililərək qırmızı Cu_2O əmələ gətirir.

Cu_2O və CuO su ilə reaksiyaya girmirlər, turşularla asan reaksiyaya girib, müvafiq Cu^{1+} və Cu^{2+} duzlarını əmələ gətirirlər. Onlar ammoniyak məhlulunda asan həll olurlar:

$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O = [Cu(NH_3)_2](OH)$$

diamin-mis (+1) hidroksid

$$CuO + 4NH_3 + H_2O = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

tetra amin-mis (+2) hidroksid

İkinci reaksiyadan qazların oksigendən təmizlənməsi üsullarından birində istifadə edirlər.

Cu^{2+} duzları qələvilərlə göy rəngli çöküntü $Cu(OH)_2$ əmələ gətirir.

$$CuCl_2 + 2NaOH = NaCl + Cu(OH)_2$$

$Cu(OH)_2$ zəif əsasdır, azacıq amfoter xassəlidir, qələvinin artığında həll olur.

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$$

natrium tetra hidroksokuprat (+2)

$Cu(OH)_2$ qızdırdıqda asanlıqla parçalanır:

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

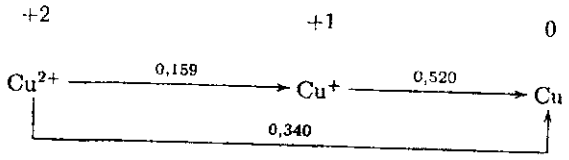
I qrupun d- elementləri karbid və nitridlər əmələ gətirirlər. Cu_2C_2, CuN_3 və AgN_3 (azidlər) partlayıcı maddələrdir.

Misin CuCl və $CuCl_2$ tipli birləmələri vardır. Mis xlorid (I) qatı xlorid turşusunun iştirakı ilə $CuCl_2$ və tozvari misi qarışdırıb qızdırmaqla alırlar:

$$CuCl_2 + Cu + 2HCl = 2H[CuCl_2]$$

dixloro kuprat (I) turşusu

Turş mühit



$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \xrightarrow{0,10} [Cu(NH_3)_2]^{+} \xrightarrow{-0,10} Cu$

$Cu^{2+} \xrightarrow{1,12} [Cu(CN)_2]^{-} \xrightarrow{-0,44} Cu$

Qələvi mühit

$Cu(OH)_2 \xrightarrow{0,14} Cu_2O \xrightarrow{-1,36} Cu$

Bu az davamlı kompleksdir. Su ilə çox durulaşdırdıqda hidroliz edərək HCl və CuCl əmələ gətirir. Mis mononxlorid bərk halda tetraedrik əhatədə olduğu halda, qaz fazaya keçdikdə tsiklik trimer əmələ gətirir. Cu(I) turş mühitdə kompleksəmələgətirmə hesabına stabilləşə bilir. Eyni zamanda Cu(I)-in suda pis həll olan bəzi duzları sulu məhluflarda tarazlıq şəraitində davamlı olur.

CuCl, xloridlərlə $[CuCl_2]^-$ dixloro kupratlar (+I), ammoniyak ilə rəngsiz ammiakat kompleksi $[Cu(NH_3)_3]Cl$ tri-ammino mis (I) xlorid əmələ gətirir.

$$CuSO_4 + 4KI = 2CuI + I_2 + 2K_2SO_4$$

Burada əvvəl CuI_2 alınır və dərhal CuI və I_2 parçalanır.

$$CuI + 2\ Na_2S_2O_3 = Na_3[Cu(S_2O_3)_2] + NaI$$

natrium ditiosulfato kuprat

Cu^+ duzlarının hamısı məhlulda davamlı deyildirlər. Məsələn, təmiz K_2SO_4 və Cu_2O təsirindən alınmış rəngsiz duz olan Cu_2SO_4 suda dərhal distroporsiyaya uğrayır:

$$Cu_2SO_4 = Cu + CuSO_4$$

Ümumiləşdiririk söyləyə bilərik ki, Cu+ ionları turş mühitdə disproporsionlaşmaya qarşı davamsızdırlar:

$$2Cu^{+}_{(məh)} = Cu^{2+}_{(məh)} + Cu$$

Kompleks əmələ gətirmə, Cu^{+} davamsız oksidləşmə dərəcəsini stabilləşdirir. Mis xlorid (II) $CuCl_2$, xlorid turşusu ilə CuO, $Cu(OH)_2$ və ya $Cu_2(OH)_2CO_3$ - malaxitə təsir etməklə alınır. Duzun suda yaxşı həll olmasına baxmayaraq, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ göy rəngli kristallarını ayırmaq mümkün olur. Susuz duzu isə HCl axınında $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ kristalhidratını qızdırmaqla alırlar. Havada susuzlaşdırmaqla alınan məhsul, əsası duzlarla çirklənmiş olur. Qələvi metalların xloridlərilə $CuCl_2$ kompleks birləşmələr əmələ gətirir: $K_2[CuCl_4]$ kaliumun tetraxlorokuprat (+2).

Cu^{2+}-nin bir sıra kompleks birləşmələri məlumdur. Ümumiyyətlə IB qrup elementləri üçün xarakter olan kompleks birləşmə əmələ gətirmə qabiliyyəti, onların (n-1) d səviyyəsinin (+1)-dən yüksək olan oksidləşmə dərəcələrində deffektli olması və eyni zamanda həmin orbitalların elektron cütlərinin liqandlarla π -əlaqələrinin yaranmasında iştirakıdır. Mis, gümüş və qızılın əksər həll olan duzları kompleks birləşmələrdir.

$$CuCl_2 + 4NH_3 + 2H_2O = [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_2$$

tetra-amin-diakva-mis(II)-xlorid

$$CuSO_4 + NH_3 + H_2O = [Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$$

tetra-amin-mis(II) sulfat kristallohidrat

Metallik mis oksidləşdirici turşularda həll olaraq, akvakationlar $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ əmələ gətirir. Turş mühitdə Cu(I) ionları bəzi kompleksəmələgətirici liqandlar (CN-, I-, R_2S) hesabına stabilləşir. Turş kompleksəmələgətiricilərin iştirak etmədiyi mühitdə misin yeganə termodinami cəhətdən davamlı olan sadə ionu Cu^{2+} -dur. Cu(I) kompleksləri üçün ən əsas həndəsi forma tetraedr, Cu(II) üçün isə təhrif olun-

muş oktaedrdir. Mis (I) və (II) komplekslərinin davamlılığı liqandların təbiətindən və şəraitdən asılı olaraq, $2Cu^{+}(aq) \leftrightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu$ tarazlığı istənilən istiqamətə yönələ bilər.

Cu(II) birləşmələrinin kimyası yaxşı öyrənilmişdir. Mis(II) komplekslərinin quruluşu müxtəlifdir (mustəvi kvadratdan oktaedrə qədər). Bütün bunlara, trans vəziyyətdə yerləşən iki müxtəlif uzunluqlu əlaqə saxlayan oktaedr kimi baxmaq olar.

Bir sıra hallarda kristal vəziyyətində Cu(II) kompleksləri kvadrat piramida quruluşuna (koordinasiya ədədi = 5) malik olur. Misin peptid komplekslərinin hamısı həmin quruluşludur. Görünür ki, kristallik vəziyyətdə Cu(II), koordinasiya ədədləri 4, 5 və 6 olan müxtəlif simmetriyalı quruluşlar əmələ gətirə bilir. Bu komplekslərin quruluşunu liqandların konformasiyası və kristal qəfəsinin tələbləri müəyyən edir. Məhlulda təhrif olunmuş oktaedrik quruluş üstünlük təşkil edir.

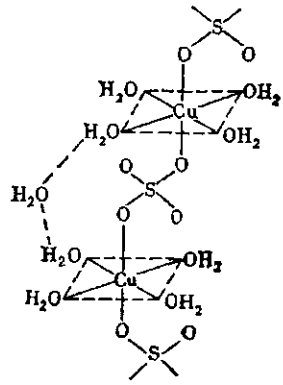
Mis(II) ionlarının koordinasiya ədədi 5 olan komplekslər əmələ gətirməsini ümumi halda belə izah etmək olar: bölünməmiş elektron cütü oktaedrin təpələrindən birini blokada edir və nəticədə kvadrat piramida quruluşu meydana çıxır. Bu hal mis(II) ionları zülal quruluşuna müdaxilə etdikdə baş verir. İbtidai heyvan (xərçəngvari və mollyusk) orqanizmlərinin boyaq maddəsi olan hemosianinin (yunan dilində göy qan deməkdir) tərkibində mis var və o, onurğalı canlılarda hemoqdabinin daşıdığı (oksigen daşıyıcısı) funksiyasını icra edir. Hemosianin molekulyar oksigen mübadiləsinin daşıyıcısı olan, tərkibində mis saxlayan proteindir. Hemosianinin geoksiforması rəngsizdir. Bu isə onun tərkibində Cu (I) ionlarının mövcudluğuna dəlalət edir. Hemosianinin oksiforması göy rəngdədir, yəni bu formada Cu (II) ionları mövcuddur. Molekulyar oksigen saxlayan qurumun quruluşu tam bəlli deyil.

Mis duzları orqanizmin böyüməsinə, inkişafına, zülalların və hemoqlobinin sintezinə, eritrositlərin əmələ gəlməsinə müsbət təsir göstərir. Proteində mis atomlarının nə ilə və necə birləşdiyi aydın deyil. Yalnız müəyyən edilmişdir ki, iki fəal mis atomu yaxınlığında reduksiyaedici (sulfhidrilqrup) olmamalı, suyun miqdarı isə minimal olmalıdır.

Bəd xassəli şiş hüceyrələrində misin miqdarı az olduğundan tibbdə misin birləşmələri onların müalicəsində tətbiq edilir. Cu (I) duzları yosun və göbələklər üçün toksikdir.

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ qeyri-üzvi polimerdir. Onun buxarları zəncivari molekullardan təşkil olunur:

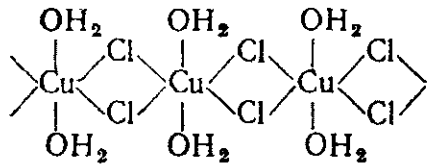
Praktiki əhəmiyyəti olan Cu^{2+} duzlarından mis kuparosunu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ göstərmək olar. Bu duzun kristal quruluşunda Cu^{2+} ionu dörd su molekulu ilə müstəvi və iki SO_4^{2-} qrupu ilə z-oxu boyunca əhatə olunub, beşinci H_2O molekulu isə qonşu $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ hissəcikləri arasında hidrogen əlaqəsi vasitəsilə körpü yaradır:



Mis kuporosu közərdildikdə rəngsiz $CuSO_4$ alınır.

$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ göy rəngli kristalhidratdır. Onu qızdırdıqda suszlaşmayaraq, parçalanır:

$$2\ Cu(NO_3)_2 = CuO + 4NO_2 + O_2$$



Susuz $Cu(NO_3)_2$ göyümtül-yaşıl maddədir, onu N_2O_4 (maye) ilə misin qarşılıqlı təsiri nəticəsində alırlar:

$$Cu + N_2O_4 = Cu(NO_3)_2 + NO$$

Cu^{2+} məhlullarına qələvi metalların karbonatları ilə təsir etdikdə misin əsasi karbonatları alınır:

$$CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2$$

Mis üçün (+3) oksidləşmə dərəcəli birləşmələr də məlumdur. Bu birləşmələrə misal olaraq göy rəngli heksoflüorido-kalium-kupratı $K_3[CuF_6]$, qələvi metalların okso- və hidroksokupratlarını (III) $KCuO_2$, $K[Cu(OH)_4]$ göstərmək olar. Bu birləşmələri, mis hidroksidini $Cu(OH)_2$ qələvi mühitdə oksidləşdirərək alırlar:

$$2Cu(OH)_2 + 2\,NaOH + NaClO = 2NaCuO_2 + NaCl + 3H_2O$$

Cu(III) törəmələri qüvvətli oksidləşdiricilərdir:

$$Cu_2O_3 + 6HCl = 2CuCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

Gümüş üçün +I oksidləşmə dərəcəsi daha davamlıdır. Onun oksidləri Ag_2O, AgO və Ag_2O_3 davamsız birləşmələrdir. Az çox davamlı Ag_2O oksididir. Onu aşağıdakı üsulla alırlar:

$$AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O$$

Əmələ gələn AgOH davamsız birləşmə olduğundan dərhal parçalanır.

AgOH suda az həll olur (20^0C temperaturda 1 litr suda 0,01 q), məhlulu isə qələvi reaksiyası göstərir.

AgOH çox zəif məhlullarda yaşayır, qüvvətli əsasdır və buna görə də, Ag duzları hidroliz etmirlər.

$AgNO_3$, gümüşün ən çox istifadə edilən duzudur. Onu gümüşün nitrat turşusunda həll olmasından alırlar. Gümüş halogenlərlə AgHal tipli halogenidlər əmələ gətirir. Bu duzların həll olması AgF→AgI istiqamətində azalır. AgF suda həll olur, AgCl - ağ, AgBr - sarımtıl, AgI - sarı rəngli çöküntülərdir. AgCl ammoniyak məhlulunda həll olur.

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

di-amin-gümüş (I) xlorid

Gümüşün bütün halogenidləri natrium tiosulfatda $Na_2S_2O_3$ həll olur.

$$AgHal + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaHal$$

Gümüşün davamlı birləşmələrdən biri də Ag_2S-dir. O, qara rəngli maddədir. Ag^+ və S^{2-} ionlarından və başqa sulfid birləşmələrdən alınır.

$$Ag + H_2S + O_2 = Ag_2S + H_2O$$

Gümüşdən olan məmulatların qaralmasına səbəb də Ag_2S əmələ gəlməsidir. AgCl, qeyri-polyar və üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur. Gümüşün birləşləri asanlıqla metallik gümüşə Ag^0 qədər reduksiya olunurlar. Gümüş-güzgüsü də bu proses zamanı alınır. Reduksiya edici kimi üzvi birləşmələr, o cümlədən qarışqa aldehidi (formaldehid) götürülür:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + CH_2O + H_2O = 2Ag + HCOONH_4 + NH_4Cl + NH_3$$

Zn dənələrini AgCl sulu qalığına əlavə etdikdə yüksək dispersliyə malik molekulyar gümüş alınır:

$$2AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2Ag$$

Gümüşün Ag^{2+} tipli birləşmələri də məlumdur. Bunlardan, AgF_2 (tünd qəhvəyi rəngli) molekulyar gümüşə florla təsir etdikdə alınır. Qara rəngli gümüş oksidi (II) AgO, gümüşə ozonla və ya gümüş oksidinə (I) Ag_2O 900°C temperaturda, qələvi mühitdə kalium peroksosulfat $K_2S_2O_8$ ilə təsir etdikdə alınır.

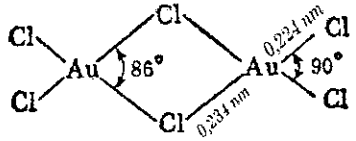
Gümüşün bir sıra kompleksləri də məlumdur. Ag(I) $[Ag(NH_3)_2]^+$ tipli amminokompleksləri davamlı maddələr olduğundan, gümüşün (+1) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri ammaniyak mühitində asanlıqla həll olurlar:

$$Ag_2O_{(b)} + 4NH_{3(m)} + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2](OH)_{(m)}$$

Gümüşün (+3) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri qüvvətli oksidləşdiricilərdir. Bu birləşmələrə misal olaraq $K[AgF_4]$, $K_6H[Ag(IO_6)_2] \cdot 10H_2O$, $Na_3H_3[Ag(TeO_6)_2] \cdot 20H_2O$ göstərmək olar.

Gümüş ionu cüzi miqdarda insan orqanizmində - beyində, qaraciyərdə, qanda, sümüklərdə, göz piqmentində və daxili sekresiya vəzilərində olur. Gümüş ionu yoluxucu mikrobları məhv etmək xassəsinə malik olduğundan gümüş qablarda saxlanılan su uzun müddət xarab olmur. Gümüş duzları bir sıra xəstəliklərin müalicəsində tətbiq edilir.

Qızıl üçün ən xarakter olan oksidləşmə dərəcəsi +3 -dür. Onun binar birləşmələrindən məlum olanları qara Au_2O_3, narıncı AuF_3, qırmızı $AuCl_3$, qonur $AuBr_3$, qara Au_2S_3, qırmızı-qonur rəngli $Au(OH)_3$. Bunlardan suda həll olanları dimer molekullardan təşil olunmuş qızıl xlorid $AuCl_3$ və qızıl bromiddir $AuBr_3$:



Qızılın digər birləşmələrinin sintezi üçün istifadə olunan ilkin maddə $AuCl_3$ -dür. Bu birləşmə, 200°C temperaturda qızıl ilə xlorun birbaşa qarşılıqlı təsirindən alınır. Qızılın (III) halogenidləri, oksid və hidroksidləri amfoter xassəli maddələrdir. Belə ki, $Au(OH)_3$ qələvilərdə asanlıqla həll olaraq hidroksoauratlar əmələ gətirirlər:

$$Au(OH)_3 + NaOH = Na[Au(OH)_4]$$

Bu birləşmə eyni zamanda turşularda da həll olur:

$$Au(OH)_3 + 4HNO_3 = H[Au(NO_3)_4] + 3H_2O$$

Qızılın ən çox istifadə olunan duzlarından biri də sarı iynəvari kristal maddə olan tetraxloroqızıl (III) turşusudur $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$. Bu

birləşməni aşağıda göstərildiyi kimi alırlar. Əvvəlcə $AuCl_3$ suda həll edilir:

$$AuCl_3 + H_2O = H[Au(OH)Cl_3]$$

və $H[Au(OH)Cl_3]$ hidroksotrixloroaurat (III) turşusu alınır. Alınmış hidroksotrixloroaurat turşusu ilə xlorid turşusunun qarşılıqlı təsirindən isə tetraxloraurat turşusu əmələ gəlir:

$$H[Au(OH)Cl_3] + HCl = H[AuCl_4] + H_2O$$

Bu turşunun duzu $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ qızıl duz adlanır.

Susuz $AuCl_3$ təxminən 185°C temperaturda karbon qazı mühitində ehtiyatla qızdırıldıqda AuCl əmələ gətirir:

$$AuCl_3 = AuCl + Cl_2$$

AuCl davamsız maddə olduğundan suyun təsirindən çox tez $AuCl_3$ və Au parçalanır. AuCl natrium xlorid ilə $Na[AuCl_2]$ kompleks birləşməsini əmələ gətirir.

$AuCl_3$ və ya $H[AuCl_4]$ qələvilərlə təsir etdikdə qonur rəngli $Au(OH)_3$ alınır. Onu qurutduqda parçalanaraq Au_2O_3 əmələ gətirir. Qızıl hidroksidini $Au(OH)_3$ ehmallı surətdə 140-150°C temperaturda qızdırdıqdaAu_2O_3 alınır:

$$2Au(OH)_3 = Au_2O_3 + 3H_2O$$

Au_2O_3 davamsız maddə olub asanlıqla parçalanır:

$$2Au_2O_3 = 4Au + 3O_2$$

Au(I) və Au (III) sianid kompleksləri məlumdur: K $[Au(CN)_2]$-kalium sianoaurat (I), $K[Au(CN)_4]$ tetrasianoaurat (III):

$AuCl_3 + 4KCN = K[Au(CN)_4] + 3KCl$

Qızdırıldıqda kalium tetrasianoaurat parçalanaraq disianoaurat əmələ gətirir:

$K[Au(CN)_4] = K[Au(CN)_2] + (CN)_2$

Analitik kimyada qızılın təyini üçün aşağıdakı reaksiyadan istifadə edirlər:

$H[AuCl_4] + 3FeSO_4 = Au + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_2 + HCl$

Cu, Ag, Au birləşmələri zəhərlidirlər. Xüsusilə mis birləşmələri yüksək toksikoloji təsirə malikdir.

Tətbiqi: Metallik mis naqil kimi (50%) istehsal edilir, istilik dəyişdiricilərdə tətbiq edilir. Onun çoxlu sayda ərintiləri məlumdur: bürünc (latun) misə 20-50% Zn və başqa metallar vurulur, tunc (burunc) (Cu + Sn 10-20%) Be, Al, mis-nikel (melxior) ərintiləri və s. Mis kuporosu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ qalvanotexnikada, ağardıcı qarışıq kimi, zərərvericilərlə mübarizədə, təbabətdə və s. tətbiq edilir.

Ag - elektromexanika və radiotexnikada, cihazqayırma sənayesində və kimyəvi qabların istehsalında, kompakt gümüş örtüklərin və lehimləşdirici (fotoqrafiyada) foto kağız və plenkaların emulsiya təbəqəsinin (AgBr) hazırlanmasında istifadə edilir.

Cu və Ag üzvi sintezdə katalizator kimi tətbiq edilir. Gümüşdən eyni zamanda ev əşyalarının, bəzək məmulatlarının hazırlanmasında geniş istifadə edilir.

Qızıl pul - ekvivalentidir və buna görə də banklarda çoxlu qızıl saxlanılır. Radioelektronika və EHM qızılın əsas işlədiciləridir. Diş protezləri, bəzək əşyalarının hazırlanmasında əhəmiyyətli miqdarda qızıl işlədilir.

IIB (12) qrup elementləri olan Zn, Cd, Hg tam elektron analoqlarıdır. Dolmuş $(n-1)d^{10}$ elektron örtüyünə malik olan bu elementlərin elektron quruluşları aşağıdakı kimidir:

Zn $[Ar]3d^{10}4s^2$ Cd $[Kr]4d^{10}5s^2$ Hg $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$

Stabilləşmiş $(n-1)d^{10}$ elektron konfiqurasiyası IIB yarımqrup elementlərini digər d-elementlərindən fərqləndirir və onları xassələrinə görə daha çox əsas yarımqrup elementlərinə bənzədir. Aşağıda 20 saylı cədvəldə bu elementlərin bəzi xassələri göstərilmişdir.

Cədvəl 20

Sink yarımqrup elementlərinin bəzi xassələri

	Zn	Cd	Hg
Yer qabığında miqdarı (% kütlə payı)	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Atom radiusu, nm	0,139	0,156	0,160
İon radiusu, nm	0,083	0,099	0,112
İonlaşma potensialı, V			
I_1: $E \rightarrow E^+ + e^-$	9,304	8,994	10,438
I_2: $E \rightarrow E^{2+} + e^-$	17,964	16,908	18,756
NEM	1,5	1,7	1,8
Ərimə temperaturu, °C	419,7	321,3	-38,7
Qaynama temperaturu °C	906,4	766,7	356,8
Sıxlıq, q/sm^3	7,14	8,65	13,55(m)
$E^o(E^{2+}_{(məh)}/E, V$	-0,763	-0,403	+0,854

Cədvəldən göründüyü kimi, IIB (12) qrup elementlərinin üçüncü ionlaşma potensiallarının qiymətləri çox yüksəkdir, bu da d^{10} elektron

təbəqəsinin stabilliyini xarakterizə edir və Zn, Cd, Hg atomlarının öz birləşmələrində +2 oksidləşmə dərəcəsi göstərməsinin izahını verir. Qeyd etmək lazımdır ki, sink yarımqrupu elementlərinin $(n-1)d^{10}$ elektronları digər elementlərdə olduğu kimi donor-akseptor əlaqəsinin yaranmasında iştirak edə bilirlər və $Zn^{2+} \rightarrow Cd^{2+} \rightarrow Hg^{2+}$ sırasında ion radiusları böyüdükcə, onların donor-akseptor əlaqəsi yaratmaq qabiliyyəti artır. Bu elementlər kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər. Civənin xassələrindəki fərq lantanoid və aktinoid sıxlaşmasının ikiqat təsiri (d- və f-kontraksiya) və $6s^2$ elektron təbəqəsinin davamlılığı ilə əlaqədardar ($6s^2$ elektronları ikiqat d- və f-elektron təbəqələrinin altına nüfuz edir). Sink və kadmiumdan fərşli olaraq, civə Hg_2^{2+} klaster radikalları əmələ gətirir. Bu radikallarda civə atomları bir-biri ilə kovalent əlaqə vasitəsi ilə birləşmiş olur (Hg-Hg). Formal olaraq bu birləşmələr civə (I)-in törəmələri qəbul edilir.

Yer qabığında Zn, Cd, Hg-nin kütlə payı miqdarı uyğun olaraq - 0,01; $1{,}3 \cdot 10^{-5}$; $8{,}3 \cdot 10^{-6}$ %-dir. Yayılmış mineralları ZnS - sink sulfid, HgS - kinovar, CdS - qrinokit, $ZnCO_3$ - qalmeydir. Civə sərbəst halda da rast gəlir. Sinkin - 6, kadmiumun - 8, civənin isə -7 sabit izotopu vardır.

Alınma üsulları. Sink və kadmium kimyəvi reduksiya - pirometallurgiya və ya hidroelektrometallurgiya üsulları ilə alınır. Pirometallurgiya üsulu ilə bu metalların alınması iki mərhələdə aparılır:

I. $ZnS + O_2 = ZnO + SO_2$

II. $ZnO + C = Zn + CO$

HgO davamsız birləşmə olduğundan (400^0C-dən yuxarı temperaturda parçalanır) və civənin alınması I mərhələdə başa çatır:

$HgS + O_2 = Hg + SO_2 \qquad \Delta G^0_{298} = 58{,}5$ kC/mol

Sinkin hidroelektrometallurgiya üsulu ilə alınması aşağıdıkı kimidir:

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$

$$ZnSO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{elektroliz}} H_2 + Zn + O_2 + H_2SO_4$$

Kadmiumu almaq üçün onun sulfatlarını sinklə reduksiya edirlər:

$$CdSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cd$$

Təmiz Cd almaq üçün kadmium sulfatın duru məhlulunu elektroliz edirlər.

Fiziki və kimyəvi xassələri. Zn, Cd, Hg gümüşü- ağ rəngli metallardır. Rütubətli havada oksid təbəqəsi ilə örtülərək öz parlaqlıqlarını itirirlər. Kimyəvi aktivliyinə görə sink və onun analoqları qələvi-torpaq metallardan geri qalırlar. Bütün d-elementlərində olduğu kimi Zn→Cd→Hg sırasında atom kütləsi artdıqca elementlərin aktivliyi azalır, belə ki, Zn və Cd metalların gərginlik sırasında hidrogendən əvvəl, civə isə hidrogendən sonra yerləşir.

Kimyəvi xassələrə istinadən demək olar ki, sink d-elementləri sırasına daxil olmur. Onun üçün yeganə mümkün olan oksidləşmə dərəcəsi +2-yə bərabərdir və Zn^{2+} ionu qapalı ...$3d^{10}$ elektron quruluşuna malikdir. Məhz buna görə də sinkin sulu məhlullarda kimyası xeyli sadədir.

Sinkin oksidləşmə potensiallarının kiçikliyi, onun kimyəvi cərəyan mənbəyi kimi (qalvanik elementlər, gümüş-sink akkumulyətorları) tətbiqini əsaslandırır.

Zn^{2+} ionu hidratlaşmış və kompleks birləşmələr şəklində mövcuddur. Sink(II) ionu $3d^{10}$ dolmuş elektron quruluşuna malik olduğundan, kristallik sahə effektləri yoxdur. Ona görə də komplekslərin stereokimyası elektrostatik və ya kovalent qarşılıqlı təsir qüvvələri və liqandın ölçüləri ilə müəyyən olunur. Sink birləşmələri üçün ən çox

Turş mühit

$$+2 \qquad\qquad 0$$

$$Zn^{2+} \xrightarrow{-0,762} Zn$$

Qələvi mühit

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \xrightarrow{-1,199} Zn$$

$$Zn(OH)_2 \xrightarrow{-1,246} Zn$$

yayılmış tetraedrik quruluşdur. Müəyyən miqdar oktaedrik quruluşlu kompleksləri də məlumdur. Triqonal bipiramida və kvadrat piramida quruluşlu birləşmələr çox az rast gəlinir.

Sink komplekslərinin labilliyi və bunun nəticəsi kimi yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyəti onlara olan marağın əsasında durur. Sink, kimyəvi cəhətdən çox aktiv metal olub, turşularla adi şəraitdə asanlıqla, qələvilərlə isə qızdırıldıqda reaksiyaya daxil olur:

$$Zn + 2OH_3^+ + 2H_2O = [\,Zn(OH_2)_4]^{2+} + H_2$$

$$Zn + 2HCl + 2H_2O = [Zn(OH_2)_4]\,Cl_2 + H_2$$

$$Zn + 2OH^- + 2H_2O = [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2$$

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2\,[Zn(OH)_4] + H_2$$

Kadmium qələvilərdə demək olar ki, həll olmur, turşularla isə sinkə nisbətən zəif reaksiyaya girir. Civə yalnız qüvvətli oksidləşdirici turşularla reaksiyaya daxil olur. Qatı nitrat turşusu ilə civə $Hg(NO_3)_2$ əmələ gətirir:

$$Hg + 4HNO_{3(q)} = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Civəyə duru nitrat turşusu ilə təsir etdikdə Hg(I)-in törəməsi əmələ gəlir:

$$6Hg + 8HNO_{3(d)} = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Sink və kadmium daha aktiv metal olduqlarından turşularla aşağıdakı kimi reaksiyaya daxil olurlar:

$$Zn\ (Cd) + H_2SO_{4(d)} = ZnSO_4 + H_2$$

$$Zn\ (Cd, Hg) + H_2SO_{4(q)} = ZnSO_4 + SO_2 + H_2O$$

$$Zn + HNO_{3(q)} = Zn(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

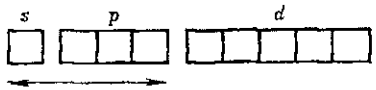
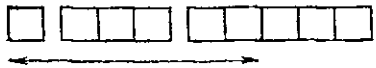
$$Zn + HNO_3(d) = Zn(NO_3)_2 + N_2O + H_2O$$

$$Zn + 10HNO_{3\ (c.\ d.)} = Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

IIB qrup elementləri qızdırıldıqda aktiv qeyri-metallar ilə reaksiyaya daxil olurlar. Zn və Cd flüorla soyuqda birləşərək flüoridlər, digər halogenlər, kükürd, azot, fosfor, oksigen, binar birləşmələrlə qızdırıldıqda isə uyğun maddələri əmələ gətirirlər. Civə kükürd və yodla adi şəraitdə reaksiyaya girir:

$$Hg + S = HgS \qquad Hg + I_2 = HgI_2$$

IIB (12) qrup elementlərinin xarakteristik birləşmələri. Sink (II) üçün xarakter koordinasiya ədədi 4 - sp^3, kadmium (II) üçün isə xarakter koordinasiya ədədi 6 olub, sp^3d^2 hibrid vəziyyətinə uyğun gəlir. Hg (II) birləşmələri üçün həm xətii (k. ə. 2- sp), həm tetraedrik (k. ə. 4- sp^3) və həm də oktaedrik (k. ə. 6- sp^3d^2) quruluşlar eyni dərəcədə xarakterdir.

E^{2+} ionunun σ-əlaqə yaradan orbitalları	Birləşmələr
	$K_2[Zn(OH)_4]$, $[Zn(OH_2)_4]SO_4$, $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$, $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$, ZnO, ZnS, CdS, HgS, $ZnCl_2$
	$[Cd(NH_3)_6](NO_3)_2$, CdO, $[Cd(NH_3)_2Cl_2]$, $CdBr_2$, $CdCl_2$
	$HgNH_2Cl$, HgO, $Hg(CN)_2$

Kalsium yarımqrupu elementlərindən fərqli olaraq, sink yarımqrupu elementlərinin sıra nömrəsi artdıqca onların eyni tipli binar birləşmələrinin davamlılığı azalır. Bu özünü xüsusi ilə kadmiumdan civəyə keçdikdə daha aydın göstərir. Belə ki Zn(II) və Cd(II) hidroksidləri davamlı maddələr olduğu halda, $Hg(OH)_2$ birləşməsi alındığı anda parçalandığı üçün məlum deyil:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KOH = HgO + 2KNO_3 + H_2O$$

ZnO və CdO parçalanma temperaturu uyğun olaraq 1950° və 1813° C olduğu halda, HgO-nin parçalanma temperaturu 400°C-dir. Civənin karbonatı mövcud deyil. Onun nitid Hg_3N_2 və karbidi HgC_2 az davamlı maddələr olub, partlayışla parçalanırlar. Cd və Hg-nin bir sıra birləşmələri rəngli maddələrdir: CdO -qəhvəyi, CdS - sarı, HgI_2 - qırmızı. İki allotropik modifikasiya şəklində mövcud olan HgS - qara və qırmızı rənglidir. HgO, dispers halından asılı olaraq qırmızı və ya sarı rəngdə olur.

Sink və onun analoqlarının halogenidləri (ZnF_2, $HgBr_2$, HgI_2 müstəsna olmaqla), nitratları, sulfatları və s. suda yaxşı həll olurlar. E(II) birləşmələri suda həll olduqda, eyni zamandə EO və $E(OH)_2$ tipli birləşmələri turşularla reaksiyaya girdikdə davamlı akvakompleksləri $[E(OH_2)_4]^{2+}$, $[E(OH_2)_6]^{2+}$ əmələ gətirirlər. E(II) üçün eyni zamanda $[E(NH_3)_4]^{2+}$ və $[E(NH_3)_6]^{2+}$ amminokation kompleksləri də xarakterdir.

Bu maddələr duz məhlulları ilə ammoniyakın qarşılıqlı təsirindən asanlıqla alınır:

$$ZnSO_4 + NH_3 = [Zn(NH_3)_4]SO_4$$

$E(OH)_2$ birləşmələri ammoniyakın iştirakı ilə asanlıqla həll olurlar və bu isə ammiakatların əmələ gəlməsi ilə izah edilir:

$$Cd(OH)_{2(b)} + 6NH_3 = [Cd(NH_3)_6](OH)_{2(m)}$$

Hg(II)-nin ammiakatları $[Hg(NH_3)_4](NO_3)_2$, ammonium duzlarının iştirakı ilə NH_3 artıqlığı şəraitində əmələ gəlir. Qatı NH_4Cl məhlulunda $HgCl_2$ ilə NH_3 qarşılıqlı təsiri nəticəsində $Hg(NH_3)_2Cl_2$ çökür. Duru məhlullarda isə suda həll olmayan amid törəməsi alınır:

$$HgCl_{2(m)} + 2H_3N_{(m)} = HgNH_2Cl_{(b)} + NH_4Cl_{(m)}$$

Sink yarımqrupu elementləri müxtəlif cür sinkat, kadmat və hidrargiratlar əmələ gətirir.

$Zn(OH)_2$ amfoter xarakterli maddə olaraq, qələvi və turşularda asanlıqla həll olur:

$$Zn(OH)_2 + 2KOH = K_2[Zn(OH)_4]$$

$$Zn(OH)_2 + 2HCl + H_2O = [Zn(OH_2)_4]Cl_2$$

$Zn(OH)_2$-nin amfoter xassələrini ifadə edən tarazlıq tənliyi aşağıdakı kimidir:

Kadmium hidrooksidinin turşu xassələri $Zn(OH)_2$ nisbətən daha zəifdir. Lakin $Cd(OH)_2$ uzun müddət qatı qələvi məhlulları ilə qaynadıldıqda hidroksokadmatlar $K_4[Cd(OH)_6]$, $Ba_2[Cd(OH)_6]$ əmələ

$$[Zn(OH_2)_4]^{2+} \underset{OH_3^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} Zn(OH)_2 \underset{OH_3^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} [Zn(OH)_4]^{2-}$$

gəlir. Bu birləşmələr yalnız qüvvətli əsasi mühitdə mövcud olur. Əks halda onlar suyun təsiri altında parçalanırlar. Qismən də olsa davamlı hidroksohidrargiratlar ayrılmayıb.

IIB qrup elementləri π- akseptor xassəli liqandlarla davamlı kompleks birləşmələr əmələ gətirir:

$$E(NO_3)_2 + 2KCN = E(CN)_2 + 2KNO_3$$

$$E(CN)_2 + 2KCN = K_2[E(CN)_4]$$

$Zn^{2+} \rightarrow Cd^{2+} \rightarrow Hg^{2+}$ sırasında π-dativ qarşılıqlı təsir imkanları gücləndiyindən, bu komplekslərin davamlılığı artır. Hg(II) halogenlərlə də kompleks birləşmələr əmələ gətirir və onların davamlılığı $F^- \rightarrow I^-$ sırısında artmış olur:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KI = HgI_2 + 2KNO_3$$

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

Civə(II) kükürdlü kompleks birləşmələr də əmələ gətirir. Bu da, HgS-in əsasi sulfidlərdə həll olmasında özünü aydın göstərir:

$$HgS + Na_2S = Na_2[HgS_2]$$

Sinkin əmələ gətirdiyi kompleks halogenidlər davamlılığına görə daha çox ikiqat duzlara oxşardılar.

Civənin (+2) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri oksidləşdirici xassələr göstərir. Bu zaman Hg(II) həm Hg(I) törəmələrini və həm də sərbəst Hg qədər reduksiya olunur:

$$Hg(NO_3)_2 + Hg = Hg_2(NO_3)_2$$

$$HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg + H_2SO_4 + 2HCl$$

Sink yarımqrupu elementləri üçün hidrogenli birləşmələr xarakter deyil. Belə ki dolayı yolla sintez edilmiş ZnH_2 90°C-yə yaxın temperaturda parçalanır, CdH_2 -20°C, HgH_2 isə -125°C temperaturda davamsız maddələrdir. Sink və onun analoqları üçün EX tipli xalkogenidlər məlumdur. Bu qrupun bütün xalkogenidləri arasında sfalerit aşağı temperaturlu, vürsit isə yüksəktemperaturlu modifikasiya sayılır. Kation- və anion əmələgətiricinin sıra nömrəsi artdıqca kovalent-ion əlaqəsi qismən metal əlaqəsi ilə əvəz olunur və buna görə də qeyd edilən xalkogenidlərdə qadağan olunmuş zonanın eni kiçilir. Kadmium və civənin selenid və telluridləri mühüm yarımkeçiricilər sırasına daxildir. IIB qrup elementləri azotla birbaşa qarşılıqlı təsirdə olmur. E_3N_2 tipli nitridlər qeyri-stabil maddələr olub, suyun təsiri altında parçalanırlar. Digər pniktogenidlər elementlərin sintezindən alınır. E_3P_2, ZnP_2, CdP_2, CdP_4 tipli fosfidlər məlumdur. Sink və kadmiumun bütün pniktogenidləri yarımkeçiricilərdir.

Civə(I) birləşmələri. Civə formal olaraq +1 oksidləşmə dərəcəsi göstərən birləşmələr əmələ gətirir. Hg(I) törəmələri əsasən rəngsiz və suda pis həll olan maddələrdir. Civə(I) yaxşı həll olan törəməsi olan $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, digər civə(I) törəmələrinin alınması üçün ilkin maddədir. Rentgenstruktur tətqiqatlarının nəticələri göstərmişdir ki, $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ kristalında $[H_2O—Hg—Hg—OH_2]^{2+}$ ionu mövcuddur.

Hg_2^{2+} birləşmələri şəraitdən asılı olaraq oksidləşdərici və reduksiya edici xassələr göstərir:

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2\ HgCl_2$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4$$

Hg_2^{2+} birləşmələri asanlıqla disproporsionlaşaraq sərbəst civə və Hg(II) birləşmələrini əmələ gətirir:

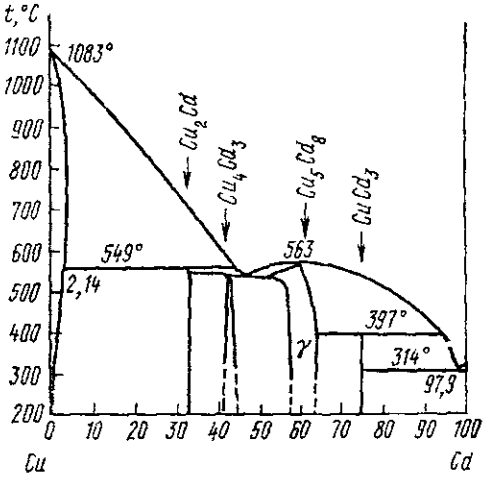
$$Hg_2^{2+} = Hg + Hg^{2+}$$

Hg_2^{2+} birləşmələri çox davamsızdırlar, ona görə də tez parçalanırlar. Məhz bu səbəbdən Hg(I) törəmələrini almaq çətin olur. Hg(I) ən davamlı birləşmələri olan Hg_2Cl_2 və Hg_2SO_4 də azca qızdırıldıqda, yaxud işıq şüaları altında parçalanmaya məruz qalırlar. Elmi ədəbiyyatda qeyd edilən Hg_3^{2+} və Hg_4^{2+} birləşmələri daha az davamlıdırlar.

Sink və kadmium qələvi-torpaq metallardan fərqli olaraq şeyenit tipli ikiqat duzlar əmələ gətirir. Bu da onların qələvi-torpaq elementlərinə nisəbətən qüvvətli kompleks birləşmə əmələ gətirmə qabiliyyəti olduğunu sübüt edir.

IIB qrup elementlərinin metallokimyası. Kadmium müstəsna olmaqla, Zn yarımqrupu elementləri sonsuz bərk məhlullar, öz aralarında evtektika əmələ gətirirlər. Bu qrup elementləri üçün qələvi, qələvi-torpaq, sp-elementləri lə metallid tipli birləşmələr əmələ gətirmək daha xarakterdir. Böyük miqdar metallidlə məhz kadmium xarakterizə edilir. 43 saylı şəkildə Cd-Cu sisteminin hal diaqramı verilmişdir.

Bu diaqrama əsasən kadmium dörd müxtəlif metallid əmələ gətirir. Civənin əsas metallokimyəvi xüsusiyyəti, onun amalqamalar əmələ gətirməsidir.



Şək.32. Cd -Cu sisteminin hal diaqramı

Tətbiqi. Metallik sink korroziyaya davamlı örtüklərin, tipoqrafiya xəlitələrinin hazırlanmasında istifadə edilir. Sinkin geniş yayılmış xəlitələrindən latun (60% Cu, 40% Zn), tompak (90% Cu, 10% Zn), neyzilber (65% Cu, 20% Zn, 15% Ni) və s. göstərmək olar. Kadmium - yüngül xəlitələrin, qələvi akkumulyator elektrodlarının, elektrik naqillərinin hazırlanması üçün tətbiq edilən xəlitələrin və s. hazırlanmasında istifadə edilir. Kadmium xəlitələrinin misə nisbətən zəif elektrik keçiriciliyinə malik olmasına baxmayaraq, onlar daha möhkəm və dağılmağa qarşı davamlıdırlar.

Sink oksidi ağ rəngli sink boyalarının əsasını təşkil edir. Sink sulfidi isə alfa-, beta- və qamma-radiasiyasının fiksasiya edilməsi üçün tətbiq edilir. Sink və kadmiumun xalkogenid və pniktogenidləri yarımkeçiri texnikasında özünün geniş tətbiq sahəsini tapmışdır. Qatı $ZnCl_2$ məhlulu sellülozanı yaxşı həll etdiyi üçün ondan perqament istehsalında geniş istifadə edirlər.

Sink ditiokarbomatlar ($[R_2NCS_2]$ törəmələri) kənd təsərrüfatında fungisid, kauçukun vulkanlaşdırılmasında sürətləndirici kimi tətbiq edilir. Bir sıra fermentlər sink in kompleksləridir.

Civə polimetallik filizlərin kompleks işlənməsində, natrium hidroksid və xlorun elektrokimyəvi üsul ilə alınması zamanı katodların hazırlanmasında, nüvə reaktrlarında istiliyin kənar edilməsində və s. geniş tətbiq edilir.

Civə və sinkin bir sıra birləşmələri təbabətdə dərman preparatları kimi istifadə olunur.

IIIB (3) qrup elementləri sırasına 14 elementdən ibarət olan, lantandan sonra gələn, lantanoidlər fəsiləsi daxildir. Bu elementlər üçün (n-2)f-orbitalının dolması xarakterdir. İtrium və lantan ilə birlikdə bütün lantanoidlər nadir torpaq elementləri adlandırılır - NTE. Bu ad orta əsrlərdə təbii oksidlərə verilmiş "torpaq" sözündən irəli gəlir. Bir sıra hallarda bu elementlər sırasına Sc da daxil edilir.

Lantanoid (Ln) atomlarının xarici elektron konfiqurasiyasını $4f^{2-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$ kimi ifadə etmək olar. Müəyyən edilib ki, lantanoidlər üçün 4f-səviyyəsi 5d-səviyyəsinə nəzarən energetik cəhətdən daha əlverişlidir. Buna görə də qadoliniumdan başqa digər lantanoidlərin hamısında lantandan fərqli olaraq, 5d elektronu 4f səviyyəsinə keçmiş olur.

Lantanoidlər eyni zamanda serium (Ce) fəsiləsi elementləri adlanaraq öz tərkibinə serium Ce, prazeodium Pr, neodium Nd, prometeum Pm, samarium Sm, avropium Eu, qadolinium Gd, terbium Tb, disprozium Dy, holmium Ho, erbium Er, tulium Tm, itterbium Yb, lütesium Lu elmentlərini daxil edir. Lantanoidlərin bəzi xassələri 21 saylı cədvəldə verilmişdir.

4f orbitalının dolma xarakterinə görə serium fəsiləsi elementləri iki qrupa bölünür:

- serium yarımqrupu
- terbium yarımqrupu.

Serium yarımqrupu öz tərkibinə ilk yeddi elementi Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd daxil edir. Bu elementlərdə Hund qaydasına görə 4f-orbitalında elektronlarla tək dolma gedir. Terbium yarımqrupunun elementlərində (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) elektronların qoşalaşması baş verir. Davamlı $4f^7$ və $4f^{14}$ konfiqurasiyalı Gd və Lu elementlərində lantanda olduğu kimi əlavə elektron 5d-orbitalında yerləşir.

Cədvəl 21

Lantanoidlərin daxili dövriliyi

Element	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
Valent elektronları	$4f^0\ 5d^1 6s^2$	$4f^2\ 5d^0 6s^2$	$4f^3\ 5d^0 6s^2$	$4f^4 5d^0 6s^2$	$4f45d^0 6s^2$	$4f^6 5d^0 6s^2$	$4f^7 5d^0 6s_2$
Hidratlaşmış E^{3+} ionlarının rəngi	Rəngsiz	Rəngsiz	Açıq yaşıl	Bənövşəyi	Çəhrayı	Sarı	Rəngsiz
Oksidləşmə dərəcəsi	+3	+3, +4	+3 (+4)	+3	+3	+3 (+2)	+3, +2;
$\Delta G^0_{f,298}$ (EF_3), kC/mol	-1653,9	-1642,2	-1634,2	-1637,2	-1611,2	-1629,2	-1537,6

Element	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Valent elektronları	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^9 5d^0 6s^2$	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^0 6s^2$
Hidratlaşmış E^{3+} ionlarının rəngi	Rəngsiz	Rəngsiz	Açıq yaşıl	Açıq qəhvəyi	Çəhrayı	Açıq yaşıl	Rəngsiz
Oksidləşmə dərəcəsi	+3	+3, +4	+3 (+4)	+3;	+3;	+3 (+2);	+3, +2;
$\Delta G^0_{f,298}$ (EF_3), kC/mol	-1637,2	-1631,3	-1642,6	-1637,2	-1631,3	-1617,9	-1581,1

Həyəcanlanma zamanı 4f-elekironlarından biri tək-tək hallarda isə ikisi 5d orbitalına keçərək, əlaqələrin yaranmasında iştirak edə bilir. Digər f-elektronları $5s^25p^6$ elektronlarının ekranlaşdırıcı xassələrinin təsiri nəticəsində əlaqə yaranmasında iştirak etmir yəni kimyəvi xassələrə əsaslı təsir göstərmir.

Deməli lantanoidlərin xassələri $5d^16s^2$ elektronları ilə müəyyən olunur. Bu səbəbdən də lantanoidlərin xassələri IIIB qrup elementlərinin və xüsusən də itrium (Y) və lantanın xassələrinə oxşar olur.

Lakin, qeyd etmək lazımdır ki, lantan ($4f^0$), qadolinium ($4f^7$) və lutesium ($4f^{14}$) ilə yanaşı yerləşən elementlər dəyişkən oksidləşmə dərəcələrinə malikdirlər. Belə ki, serium ($4f^26s^2$) üçün (+3)-lə yanaşı (+4) oksidləşmə dərəcəsi də xarakterdir. E^{+4} əmələ gəlməsi $4f^2$ elektronlarının həyəcanlaşmış vəziyyətdə 5d -orbitalına keçməsi ilə əlaqədardır. Avropium $4f^76s^2$ elektron konfiqurasityasına malik olduğundan onun üçün əksinə (+3) oksidləşmə dərəcəsi xarakter olmur. Bu baxımdan Tb ($4f^96s^2$), Dy ($4f^{10}6s^2$) (+4); Yb($4f^{14}6s^2$), Tm ($4f^{13}6s^2$) üçün (+2) oksidləşmə dərəcəsi mümkün olur. Lantanoidlərin daxili dövriliyi 16 saylı cədvəldə əks olunmuşdur.

Təbiətdə yayılması. Lantanoidlər səpələnmiş elementlər sırasına daxil olub, Yer qabığının kütlə payı ilə 0,1%-ni təşkil edir. Əsas mineralları EPO_4– monasit, $EFCO_3$-bastnezit, $(Na, Ca, E)_2 (Ti, Nb, Ta)_2O_6$-loparitdir.

Alınması. Lantanoidlərin xassələri çox oxşar olduğundan onları sərbəst metallar kimi biri-birindən ayırmaq çox çətin texnoloji prosesdir. İlkin mərhələ kimi filizlər zənginləşdirilir. Zənginləşdirilmiş filiz yuyulur, ekstraksiya üsulu ilə fosfatlardan ayrılır. Sonra sulfat turşusu ilə işlənərək hidrogen sulfidin təsiri altında ağır metallar sulfidlər şəklində çökdürülür. Məhluldan oksalat turşusunun köməyi ilə NTE-nin oksalatları çöküntü halına keçirilir və oksalatların termiki parçalanmasından oksidlər alınır.

$(NTE)_2(C_2O_4)_3 = E_2O_3 + CO_2 + CO$

Alınmış oksidlər ikiqat sulfatlara nitratlara çevrilir. Mərhələli kristallaşma, fraksiyalı çökdürmə və parçalanma üsulları ilə müxtəlif birləşmələrin bir-birindən ayrılması nəticəsində alınan mişmetalın tərkibi 40-45% Ce, 20-25% La, ~15% Nd, ~10% başqa NTE, ~ 5% Fe ibarət olur.

Müasir dövrdə lantanoidlərin ayrılması iondəyişmə xromatoqrafiya, ekstraksiya prosesləri əsasında aparılır. Bu üsullar NTE-nin hər birinin 99,7 - 99,9% təmizlik dərəcəsi ilə almaq imkanı verir. NTE–nin alınması prosesində son mərhələ, onların flüoridlərinin metallotermik (Ca, Mg) üsulla reduksiyası ya da lantanoidlərin xloridlərinin natrium yaxud kalium xloridlə qarışığının elektrolizidir.

$2LaF_3 + 3Ca(Mg) = 2La + 3CaF_2$

Sm, Eu, Yb kalsium və ya maqneziumla reduksiya etməklə almaq olmur, çünki bu zaman metal yox aşağı oksidləşmə dərəcəli halogenidlər alınır:

$2EuCl_3 + Mg = 2EuCl_2 + MgCl_2$

Lantanoidlərin okstdlərini reduksiya edərək lantanoidləri almaq olar. Alınmış NTE–i vakuum altında əridilərək distillə edilir və 99,99%-li təmiz metal alınır.

Lantanoidlər gümüşü-ağ rəngli, Pr və Nd isə sarımtıl çətin əriyən metallardır. Turşularda həll olur, qələvilərdə isə həll olmurlar.

Birləşmələri. +3 oksidləşmə dərəcəsinə malik birləşmələri daha geniş yayılmışdır. Ln_2O_3, $LnHal_3$, Ln_2S_3, LnN, LnH_3, və s. birləşmələrdə Ln-in koordinasiya ədədi 9,10-14 arası ola bilər; bu əlaqədə f -elektronlarının da iştiraki ilə izah edirlir.

f^0, f^{10}, f^7, f^1, f^{13}, elementlərinin birləşmələri rəngsizdir, digərləri isə rənglidir. Ln+3 ionlarının rəngi f — f keçidi ilə əlaqədardır.

Oksidlərindən ən çox yayılmışları Ln_2O_3-dür. Yüksək temperaturda əriyirlər, əsasi xassəlidirlər, HCl, HNO_3-də asan həll olurlar, ancaq közərtdikdə Al_2O_3 kimi passivləşirlər. Ln_2O_3 birləşmələri qələvilərlə reaksiyaya girmir, ancaq onlar üçün $LiLnO_2$, $NaLnO_2$ birləşmələri alınmışdır və bu Ln_2O_3 amfoterliyinə dəlalət edir.

Hidroksidlərindən ən çox yayılmamış $Ln(OH)_3$–dür və mübadilə yolu ilə alınır. $Ce^{3+} \rightarrow Lu^{3+}$ radiusların kiçilməsi ilə hidroksidlərin əsasi xassələri, termiki davamlılığı zəifləyir, həllolma qabiliyyəti azalır.

Lantanoidlərin xloridləri, nitrat və sulfatları suda yaxşı həll olur. LnF_3, $Ln_2(CO_3)_3$ və $LnPO_4$, çətin həll olan birləşmələrdir. Kristal hidratları müxtəlif sayda su molekulunun olması ilə fərqlənir. Məsələn, $Ln_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $LnBr_3 \cdot 6H_2O$, $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Nd(BiO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Akva komplekslərinin rəngi Ln^{3+} ionlarının elektron quruluşu ilə əlaqədardır. Lantanoidlər üçün ikiqat duzların əmələ gəlməsi xarakterikdir. Məsələn, $3Na_2SO_4 \cdot La_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$, $3Mg(NO_3)_2 \cdot 2Ln(NO_3)_3 \cdot 24H_2O$ və s.

Lantanoidlərin hidridləri bəsit maddələrin 300-400^{0}C temperaturda fəal qarşılıqlı təsirindən alınır. Onlar LnH_2 və LnH_3 tipli hidridlər əmələ gətirirlər. Eu və Yb isə əsasən LnH_4 kimi birləşmələri verir. Bu isə onların $4f^7$ və $4f^{14}$ quruluşlarının stabilliyi ilə əlaqədardırlar. Lantanoidlərin hidridləri ion tipli, çox fəal birləşmələrdir.

Lantanoidlərin yüksək temperaturlu birləşmələrdən karbidləri, oksidbləri və s. odadavmlı keramikanın hazırlanmasında geniş tətbiq edilir. Xüsusi şüşələrin alınmasında da onlardan istifadə olunur.

IV valentli birləşmələri. CeO_2, CeF_4, $Ce(ClO_4)_4$, $Ce(SO_4)_2$ məlumdur. CeO_2 seriumun oksigenlə birbaşa qarşılıqlı təsir reaksiyasından və yaxud Ce(III) bir sıra duzlarının oksigenin iştirakı ilə parçalanmasından alınır. Közərdilmiş CeO_2 kimyəvi cəhətdən inert maddə olduğundan turşularla və əsaslarla reaksiyaya girmir.

$Ce(OH)_4$ mübadilə reaksiyası ilə alınır və məhlulda $CeO_2 \cdot nH_2O$ tərkibli kəsmiyəbənzər söküntü şəklində mövcud olur. Ce(III) fərqli olaraq amfoter xassəlidir. Ce^{+4} birləşmələri hidrolizə uğrayır və $[Ce(OH_2)_n]^{4+}$ narıncı rəngli akvakomleksləri əmələ gətirir. $CeO_2 \cdot nH_2O$

qələvilərlə əridildikdə okso- , flüoridlərlə əridildikdə isə flüoroseratlar əmələ gətirir:

$$NaOH + CeO_2 = Na_2CeO_3 + H_2O$$

$$KF + CeF_4 = K_2[CeF_6]$$

Turşularla $Ce(OH)_4$ reaksiyaya girərək onları oksidləşdirir.

$$Ce(OH)_4 + HCl = CeCl_3 + Cl_2 + H_2O$$

$$LnF_3 + XeF_4 = LnF_4 + Xe$$

$$Cs_3[LnF_6] + XeF_4 = Cs_3[LaF_7] + Xe$$

Xalkogenlərlə müxtəlif tip birləşmələr əmələ gətirir. Məsələn, Eu kükürdlə EuS, Eu_2S_3, Eu_3S_4, Eu_4S_7, Eu_2S_8; itterbium Yb kükürdlə YbS, Yb_3S_4, Yb_2S_3, Yb_3S_5 birləşmələrini əmələ gətirir. Tellurla lantanoidlər daha çox birləşmə verirlər. Bu isə Tellurun itermetallik birləşmə əmələ gətirmə qabiliyyəti ilə bağlıdır.

Lantanoidlərdən Eu, Sm və Yb +2 oksidləşmə dərəcəli birləşmələr əmələ gətirirlər. Bu birləşmələr öz xassələrinə görə kalsium yarımqrupu elementlərinin törəmələrini xatırladırlar. Onların EO və $E(OH)_2$ tipli oksid və hidroksidləri əsasi xassəlidir. Sulfatları barium sulfatla analoji olaraq, suda həll olmurlar. Elə bu səbəbdən də Eu əsasən kalsium yarımqrupu elementlərinin əmələ gətirdiyi mineralların tərkibinə daxil olur.

Lantanoidlərin +2 oksidləşmə dərəcəli birləşmələri reduksiyaedicidirlər.

Tətbiqi. Lantanoidlər atom texnikasında, elektronikada, elektro- və radiotexnikada, eləcə də əlvan və qara metallurgiyada geniş tətbiq sahələrini tapmışlar. Onların əmələ gətirdiyi metallar arası - intermetallak birləşmələr ifrat keçiriciliyə malikdirlər.

Elementin davamsız izotopunun elementar hissəcik və nüvə ayrılması ilə başqa elementin izotopuna çevrilməsi prosesi radioaktivlik adlanır. Hal-hazırda demək olar ki, bütün elementlər üçün süni yolla radioaktiv izotoplar alınmışdır. Radioaktiv element dedikdə elə element başa düşülür ki, onun bir neçə stabil izotopu olmasın.Təbii izotopların özbaşına radioaktivliyi təbii radioaktivlik adlanır. Xarici təsirlə yaranan radioaktivliyə isə süni radioaktivlik deyilir. Radioaktiv elementlər əsasən dövri sistemdə bismutdan sonra yerləşən ağır elementlərdir.

Təbii radioaktivliyi 1896-cı ildə fransız fiziki A.Bekkerel uran birləşmələrində müşahidə etmişdir. Sonradan Mariya Skladovskaya - Kyüri torium birləşmələrində də radioaktivlik xassələrini müəyyənləşdirmiş və 1898-ci ildə o, fransız fiziki Pyer Kyüri ilə birlikdə uran filizlərinin tərkibində iki yeni elementi - polonium və radiumu kəşf etmişdir.

Apardıqları tədqiqatlar nəticəsində Ryer və Mariya Kyüri və Rezerford radioaktiv şüaların təbiətini müəyyənləşdirdilər. Məlum oldu ki, bu şüalar elektron selindən (müsbət qütbə tərəf çox meyilli β–hissəciklər), yüklənmiş helium atomlarından (mənfi qütbə tərəf qismən yönəlmiş α–hissəciklər), və böyük nüfuz etmə qabiliyyətinə malik olan, maqnit sahəsində istiqamətini dəyişməyən elektromaqnit dalğalarından ibarət γ–şüalardan təşkil olunub.

Rezerford apardığı təcrübələrlə birbaşa sübut etdi ki, α-hissəciklər helium nüvəsidir. O, nazik divarlı sınaq şüşəsini qalın divarlı sınaq şüşəsinin içərisinə yerləşdirərək, onların arasındakı havanı təmamilə sovurub çıxartmışdır. Sonradan bu boşluqda α-hissəciklər toplanmış və spektral analiz ilə onların He olduğu sübut edilmişdir. Rezerford və Soddi 1903-cü ildə radioaktivlik hadisəsini izah edərək belə nəticəyə gəldilər ki, kimyəvi elementlər daimi və dəyişməz deyillər və onlar biri digərinə çevrilə bilirlər. Kimyəvi element nüvələrinin çevrilmələrinin qanunauyğunluqlarını nüvə kimyası adlanan elm sahəsi öyrənir.

Hər hansı bir element nüvələrinin mövcud olan bütün sayının yarısının parçalanmasına sərf olunan vaxt elementin yarımparçalanma dövrü adlanır və $T_{1/2}$ ilə işarə edilir. Elementlərin yarımparçalanma dövrünün qiymətləri saniyənin bir neçə mində bir hissəsi ilə bir neçə min, milyon illər arasında dəyişir. Məsələn, Rn üçün $T_{1/2} = 3,85$ gün, Ra üçün $T_{1/2} = 1620$ il, U üçün $T_{1/2} = 4,5$ milyard il və s. Yəqin ki, indi də yer kürəsi üzərində 4,5-5 milyard il yaşaya birən elementlər rast gəlinir.

Əsas radioaktiv parparçalanma tiplərinə, α-parçalanma, β-parçalanma, pozitron parçalanma, *K* - elektron zəbt etmə (*K*-zəbt etmə) və spontan bölünməni göstərmək olar. Bunlara misal göstərək.

α-Parçalanma: Bu zaman nüvə daha çox dəyişikliyə uğrayır. α-Parçalanma nəticəsində nüvədən helium nüvəsi qopur və yeni nüvə əmələ gəlir ki, bunun da yükü əvvəlki elementin yükündən 2, kütləsi isə 4 vahid az olur:

$$^{227}_{89}Ac \rightarrow {}^{223}_{87}Fr + {}^{4}_{2}He$$

β-Parçalanma: Nüvənin bir neytronunun (^{0}n) protona çevrilməsi nəticəsində baş verir:

$$^{234}_{90}Th + \beta^{-} \rightarrow {}^{234}_{91}Pa$$

Bu zaman ayrılan enerjini antineytrino (ν^{-}) özü ilə aparır. Neytrino ν və antineytrino ν^{-} yükü və sükunət kütləsi olmayan və bir-biri ilə spinlərilə fərqlənən hissəciklər olub, nüvənin yükünü bir vahid artırır. Məsələn,

$n \rightarrow p + e^{-}$ və yaxud neytron → proton + elektron

Pozitron parçalanma (e^{+}): Pozitron müsbət yüklü, kütləsi elektronun kütləsinə bərabər olan hissəcikdir. Nüvənin tərkibində neytronların sayı protonların sayından az olduqda, orada pozitron parçalanma prosesi gedir.

Bu zaman proton neytrona çevrilir:

$p \rightarrow n + e^+$ və ya proton $\rightarrow$ neytron + pozitron

Burada n - neytron, e^+ isə kütləsi elektronun kütləsinə bərabər olan müsbət yüklü elementar hissəcikdir. Göstərilən proses yəni pozitron parçalanması zamanı nüvənin yükü bir vahid azalır, kütlə isə dəyişməz qalır.

Elektron zəbti: Buna *K* zəbti də deyilir, çünki elektronlar çox vaxt nüvəyə yaxın olan *K* enerji səviyyəsində udulur. Bu zaman nüvədəki dəyişiklik pozitron parçalanması kimi olur və nüvədəki proton neytrona çevrilir:

$e^- + p \rightarrow n$

Ağır nüvələrdə həm də özbaşına yəni spontan olaraq iki nüvəyə parçalanma gedir. Bu proses trans uran elementləri üçün xarakter olub ilk dəfə uran üzərində müşahidə edilib. Spontan parçalanma dedikdə ağır elementlərin nüvələrinin özbaşına bir və ya bir neçə (iki, üç) element nüvəsinə parçalanması nəzərdə tutulur. Spontan parçalanma zamanı parçalanan atom nüvəsi özündən 2-4 neytron ayırır. Əmələ gələn nüvənin tərkibində yenə də neytron artıqlığı olur və davamsız nüvələr növbəti β-parçalanmaya məruz qalır.

Radioaktiv sıralar: Bismutdan sonra gələn elementlərin hamısı radioaktivdirlər. Bunların başlanğıc törədici elementləri ^{232}Th, Ac və U ("aktinouran" " da adlanır) üç sıra - torium sırası, aktinium sırası və uran sırası əmələ gətirirlər. Bu sıralarda α- və β-parçalanması gedir. Son parçalanma məhsulu müvafiq olaraq Pb^{208}(Pb-da protonların sayı 82 -maqik ədəd), Pb^{207} və Bi^{209}.

Bu sıralarda yalnız α- və β- çevrilmələr getdiyindən atom nömrəsi 4 vahid dəyişir. Ona görə də torium sırasında kütləsi A= 4n, uran sırasında A=4n+2, aktinium sırasında isə A=4n+3 (burada n 51-dən

59-a qədər tam ədədlərdir) olan nüvələrə rast gəlinir. Yer kürəsində A = 4n+1 sırasına rast gəlinmir. Bu sıranın başlanğıcı süni alınmış $^{237}_{93}Np$. A=4n+2 sırası belədir:

$\alpha\ \beta^-\ \beta^-\ \alpha$

$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th \rightarrow {}^{234}_{91}Pa \rightarrow {}^{234}_{92}U \rightarrow$

$4{,}5 \cdot 10^9$ il 24,1 gün 1,2 dəq $2{,}7 \cdot 10^5$ il

$\alpha\ \alpha\ \alpha\ \alpha$

$^{230}_{90}Th \rightarrow {}^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn \rightarrow {}^{218}_{84}Po \rightarrow$

$8{,}3 \cdot 10^4$ il $1{,}6 \cdot 10^3$ il 3,85 gün 3,05 dəq

$\beta^-\ \beta^-\ \alpha\ \beta^-$

$^{214}_{82}Pb \rightarrow {}^{214}_{83}Bi \rightarrow {}^{214}_{84}Po \rightarrow {}^{210}_{82}Pb \rightarrow$

27 dəq 20 dəq $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ san 92 il

$\beta^-\ \alpha$

$^{210}_{83}Bi \rightarrow {}^{210}_{84}Po \rightarrow {}^{206}_{82}Pb$ (stabil)

5 gün 140 gün

Hal-hazırda dövri sistemin hər bir elementinin radioaktiv izotopunu suni yolla almaq mümkündür. Süni radioaktivliyi ilk dəfə 1934-cü ildə İren və Frederik Jolio-Kyürilər kəşf etmişlər.

Nüvə reaksiyaları. Kimyəvi elementlərin nüvələrinin müvafiq hissəciklərlə - neytron, proton, α -hissəcik, γ-foton və başqa atom nüvələri ilə qarşılıqlı təsirinə nüvə reaksiyaları deyilir. Ümumi şəkildə

$^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{30}_{14}Si + {}^{1}_{1}H$ ifadə edilir.

Burada $^{30}_{14}Si$ aralıq davamsız nüvədir.

Nüvə reaksiyasını ilk dəfə 1919-cu ildə Rezerford aparmağa müvəffəq olmuşdur:

$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{18}_{9}F \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$

Nəticədə azot oksigenə çevrilir. Reaksiya zamanı aralıq məhsul kimi qısa yaşama müddətinə malik olan flüor izotopu alınır. Prosesdə kulon qüvvələrini dəf etmək və nüvəyə daxil olmaq üçün bombardıman edən hissəcik böyük enerjiyə malik olmalıdır. Fiziklər sürətləndirici cihazlarda belə böyük enerjili hissəciklər almağa müvəffəq olduqdan sonra , bir sıra nüvə reaksiyalarını aparmaq mümkün olmuşdur:

1. α-hissəciklərin təsiri ilə gedən reaksiyalar ($^{4}_{2}He^{2+}$ ionları)

$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$ qısa şəkildə $^{14}_{7}N(\alpha,p)^{17}_{8}O$

$^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n$ ----- " ----- $^{9}_{4}Be\ (\alpha,n)^{12}_{6}C$

2. Protonların təsiri ilə gedən reaksiyalar ($^{1}_{1}H^{+}$ ionları; protonların enerjisi 1-2 MeV olduqda):

$^{21}_{10}Ne + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{18}_{9}F + {}^{4}_{2}He\ {}^{21}_{10}Ne\ (p,\alpha)\ {}^{18}_{9}F$

$^{63}_{20}Cu + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{63}_{30}Zn + {}^{1}_{0}n\ {}^{63}_{20}Cu\ (p,n)\ {}^{63}_{30}Zn$

3. Deytronların təsiri ilə gedən reaksiyalar ($^{2}_{1}H^{+}$ ionları):

$^{24}_{12}Mg + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{22}_{11}Na + {}^{4}_{2}He\ {}^{24}_{12}Mg\ (d,\alpha)^{22}_{11}Na$

$^{31}_{15}P + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{30}_{15}P + {}^{1}_{1}H\ {}^{31}_{15}P\ (d,p)\ {}^{30}_{15}P$

4. Neytronların təsiri ilə gedən reaksiyalar (n):

$^{6}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{4}_{2}He\ {}^{6}_{3}Li\ (n,\alpha)\ {}^{3}_{1}H$

$^{7}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{8}_{3}Li + \gamma\ {}^{7}_{3}Li\ (n,\gamma)^{8}_{3}Li$

5. Fotonların təsiri ilə gedən reaksiyalar (γ-şüaları):

$^{63}_{29}Cu + \gamma \rightarrow {}^{62}_{29}Cu + {}^{1}_{0}n$ $^{63}_{29}Cu$ $(\gamma , n)^{62}_{29}Cu$

$^{27}_{13}Al + \gamma \rightarrow {}^{26}_{12}Mg + {}^{1}_{1}H$ $^{27}_{13}Al$ $(\gamma , p)^{26}_{12}Mg$

Nüvə kimyasının inkişafında əsas mərhələ istilik neytronları ilə uran nüvəsinin parçalanma prosesinin kəşfi oldu. Kütlə ədədi 200-dən yuxarı olan elementlərin nüvələrinin əlaqə enerjisi kütlə ədədi A=100 olandan təxminən 1MeV kiçik olduğundan ağır nüvələrin bölünməsi enerji cəhətdən daha əlverişlidir. Nüvənin iki yeni güclü radioaktiv nüvəyə parçalanması nəticəsində şiddətli enerji ayrılır. Məsələn:

$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{92}_{36}Kr + {}^{141}_{56}Ba + 3{}^{1}_{0}n$

Bu reaksiya zamanı ayrılan 200 MeV enerjidən 165 MeV $^{235}_{92}U$ nüvəsinin bölünməsindən, 35MeV isə radioaktiv məhsulun parçalanmasından ayrılır. Bu isə $19{,}2 \cdot 10^{9}$ kC/q.at. və ya $8{,}4 \cdot 10^{10}$ kC/kq $^{235}_{92}U$ və 2 milyon ton yüksək keyfiyyətli daş kömürün yanmasından alınan istiliyə ekvivalentdir. Nüvənin bölünməsi reasiyasının idarə edilməsi atom reaktorlarında təmin edilir. Bu prosesdən enerji almaqla, transuran elementlərinin və izotopların sintezində istifadə edilir.

Nüvələrin birləşməsi nüvə-istilik reaksiyaları zımanı gedir. Bunun üçün iki nüvə 10^{-15} m məsafəyə qədər yaxınlaşmalıdır ki, bu isə 10^{7} K istilik tələb edir. Məhz buna görə də belə reaksiyalara istilik-nüvə reaksiyaları deyilir. Hidrogen nüvəsindən helium nüvəsinin sintezi buna misal ola bilər:

$4{}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + 2\,\beta^{+}$ (reaksiyaların cəmi verilmişdir)

Nüvə istilik reaksiyaları zamanı hədsiz dərəcədə çox enerji alınır. Məsələn, 1q hidrogenin istilik-nüvə reaksiyası zamanı He çevrilməsi nəticəsində 6,87 MeV və ya 644 milyon kC (154 milyon Kkal) istilik

ayrılır ki, bu da hidrogenin yanmasından alınan enerjidən 15 milyon dəfə çoxdur. İstilik-nüvə reaksiyaları milyon dərəcədən çox temperatur şəraitində gedir. Belə reaksiyalar idarə edilə bilmirlər. Hidrogen bombasında reaksiyalar sxematik olaraq aşağıdakı kimi gedir:

$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{92}_{36}Kr + {}^{141}_{56}Ba + 3{}^{1}_{0}n$

$^{239}_{94}Pu + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{240}_{95}Cm + 3{}^{1}_{0}n$

$^{6}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{3}_{1}H \; {}^{6}_{3}Li\ (n,T)\ {}^{4}_{2}He$

Yüksək temperaturlarda artıq idarə edilə bilməyən termonüvə reaksiyaları başlayır.

$^{3}_{1}H + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n \; {}^{3}_{1}H\ (d,n)\ {}^{4}_{2}He$

$^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{1}_{1}H$

$^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n$

Bu reaksiyaların getməsi üçün tələb olunan 10^7K temperaturu və neytronları, $^{235}_{92}U$ vəya $^{239}_{94}Pu$ nüvələrinin parçalanmasının zəncirvari reaksiyası təmin edir. Buna atom "fitilinin"-nin (zapal) partlayışı da deyilir.

Hidrogen bombasının partlaması zamanı alınan enerji bütün dünya elektrik stansiyalarının bir həftəlik istehsal etdiyi enerjiyə bərabərdir (10^{24} erq).

Hal-hazırda alimlər istilik-nüvə reaksiyalarının idarə olunması üzərində çalışırlar. Nəticədə nüvə daxili tükənməz enerji insanın rifahı naminə xidmət etməlidir.

Sintez edilmiş elementlər: Sintetik yolla ilk dəfə 43-cü element Tc (texnesium) 1937-ci ildə sintez edilmişdir. Bunun üçün molibdeni deyteriumla şüalandırmışlar:

$^{98}_{42}Mo + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{99}_{43}Tc + {}^{1}_{0}n$ $^{98}_{42}Mo$ (d,n) $^{99}_{43}Tc$

Prometium 61-ci element və fransium 87-ci element uranın nüvə parçalanması məhsullarında alınmışdır.

Urandan sonra gələn elementlərin sintezində iki elmi məktəbin - Dubna şəhərində (Rusiya) Q.N.Flerovun və Berkli şəhərində (ABŞ) Q.Siborqun rəhbərliyi altında aparılan işlərin həlledici rolu olmuşdur.

Nüvə reaksiyalarının vasitəsi ilə $^{238}_{92}U$ izotopunu uzun müddət neytronlarla şüalandırdıqda urandan sonra gələn bütün elementlərin izotoplarını almaq olar. Bu zaman əvvəlcə $^{239}_{92}U$ izotopu alınır ki, o, isə β-parçalanmaya (elektron) məruz qalaraq Np (neptunium) alınır, sonra yenə də parçalanma davam edir və Pu (plutonium) alınır:

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U + \beta$$

$$^{239}_{92}U \rightarrow {}^{239}_{93}Np + e^{-}$$

$$^{239}_{93}Np \rightarrow {}^{239}_{94}Pu + e^{-}$$

Plutonium izotopu öz növbəsində neytronları udaraq və β-parçalanmaya məruz qalaraq ən nəhayət fermium $^{257}_{100}Fm$ əmələ gətirir.

Daha ağır süni elementləri, uranı güclü sürətləndiricilərdə çox yüklü ionlarla, α-hissəciklərlə reaksiyalarından alırlar.

1964-cü ildə Q.N.Flerovun rəhbərliyi ilə bir qrup alim 104-cü elementi sintez etmiş və ona İ.V.Kurçatovun adını (Ku- kurçatovium) vermişlər:

$$^{242}_{94}Pu + {}^{22}_{10}Ne \rightarrow {}^{260}_{104}Ku + 4{}^{1}_{0}n$$

1970-ci ildə Dubnada 105-ci element nilsborium sintez edilmişdir.

Yeni elementlərin sintezi perspektivləri: Urandan sonra gələn elementlərin yarım parçalanma dövrü nüvənin yükü artdıqca çox aza-

lır. Belə ki, göstərilən elementlərin ən davamlı izotoplarının yarımparçalanma dövrü $_{94}Pu$ $T_{1/2}$=70 milyon il, $_{97}Bk$ $T_{1/2}$ =7000 il, $_{99}Es$ $T_{1/2}$ =2 il, $_{101}Md$ $T_{1/2}$= 80 gün, $_{104}Ku$ $T_{1/2}$=70-0,1 san, $_{105}Ns$ $T_{1/2}$=40-1,5 san kimidir. Nəzəri olaraq sübut edilmişdir ki, sıra nömrələri Z=114 və 126 və neytronların sayı N = 184 maqik ədədli nüvələrin davamlılığı yüksək olmalıdır. Məsələn, $^{298}{}_{114}E$ (114p, 184n) və $^{310}{}_{126}E$ (126p, 184n) elementləri üçün yarımparçalanma dövrü 10^6-10^7 il kimi müəyyən edilmişdir.

Belə elementləri iki yolla sintez etmək olardı:

1. Ağır elementlərin birləşməsi ilə

$$_{94}Pu + {}_{20}Ca \rightarrow ({}_{114}E) + xn$$

$$_{90}Th + {}_{36}Kr \rightarrow ({}_{126}E) + xn$$

2. Uran nüvəsi ilə. Uran nüvələrinin birləşdirilməsi nəticəsində alınan nüvə öz qəlpələrinə bölündükdə, urandan sonra gələn elementlərin nüvələrinin alınmamasına əsaslanmalıdır. Nüvə reaksiyalarının qanunauyğunluğunu və radioaktivliyin tədqiqi elementlərin mənşəyi və təbiətdə yayılması nəzəriyyəsini yaratmağa imkan verməlidir.

Ulduzlarda 10-20 milyon ^0C temperaturda hidrogenin heliuma çevrilməsi aşağıdakı yekun reaksiya sxemi üzrə gedir:

$$4\,{}^1{}_1H \rightarrow {}^4{}_2He + 2\beta^+ \qquad E = 26{,}7\ MeV$$

Reaksiya nəticəsində pozitron ayrılır. Burada ayrılmış enerji günəşi və əksər ulduzları közərmiş halda saxlayır.

Başqa tip ulduzlarda 150 milyon ^0C temperaturda heliumun başqa nüvələrə - C, O, Ne, Mg, S, Ar, Ca və s. çevrilməsi ilə nəticələnən nüvə reaksiyaları gedir:

$^4He\ (\alpha, \gamma)\ ^8Be\ (\alpha, \gamma)\ ^{12}C\ (\alpha, \gamma)\ ^{16}O\ (\alpha, \gamma)\ ^{20}Ne\ (\alpha, \gamma)\ ^{24}Mg\ (\alpha, \gamma)$

Cədvəl 22

Th, U, Pu bəzi xassələri

Element	$t_{ər}$,^{0}C	t_{qay}, ^{0}C	sıxlıq, q/sm^3
Th	1750	-	11,72
U	1132	3820	19,05
Pu	639,5	3235	19,80

Burada həm də proton və neytronların iştirakı ilə Bi qədər olan elementlər əmələ gəlir. Ağır elementlər isə ən yeni ulduzlardakı partlayışlar nəticəsində əmələ gəlir.

Aktinoidlər. Bu elementlər fəsiləsinə sıra nömrəsi 89 olan Ac aktiniumdan sonra gələn və ^{103}Lr lourensiumla tamamlanan 14 ədəd 5f-elementi daxildir. Bu elementlərdə xarici enerji səviyyələrində elektronların düzülüşü belədir:

Th (torium) ...	$5f^1\ 6d^1\ 7s^2$
Pa (protaktinium) ...	$5f^2\ 6d^1\ 7s2$
U (uran) ...	$5f^3\ 6d^1\ 7s^2$
Np (neptunium) ...	$5f^4\ 6d^1\ 7s^2$
Pu (plutonium) ...	$5f^5\ 6d^1\ 7s^2$
Am (amerisium) ...	$5f^6\ 6d^1\ 7s^2$
Cm (kyürium) ...	$5f^7\ 6d^1\ 7s^2$
Bk (berklium) ...	$5f^8\ 6d^1\ 7s^2$
Cf (kalifornium) ...	$5f^{10}\ 6d^0\ 7s^2$
Es (eynşteynium) ...	$5f^{11}\ 6d^0\ 7s^2$
Fm (fermium) ...	$5f^{12}\ 6d^07s^2$
Md (mendeleyevium) ...	$5f^{13}\ 6d^07s^2$
No (nobelium) ...	$5f^{14}\ 6d^07s^2$
Lr (lourensium) ...	$5f^{14}\ 6d^17s^2$

Göründüyü kimi lantanoidlərə oxşar olaraq, burada da sıra nömrəsi artdıqca xaricdən üçüncü enerji səviyyəsinin elektronlarla dolması

gedir və xarici s-səviyyəsində dəyişməz olaraq 2 elektron qalır. Lakin 5f- ilə 6d-yarımsəviyyələrinin fərqi, lantanoidlərə (4f- və 5d-səviyyələri) nəzərən az olduğundan aktinoidlərdə 5f-elektronları 6d-səviyəsinə asanlıqla keçərək valentlikdə iştirak edirlər. Ona görə də toriumdan urana qədər xarakterik oksidləşmə dərəcəsi +4-dən +6-ya qədər artır. Sonra 5f- səviyyəsinin stabilləşməsi baş verdiyindən urandan kyüriuma qədər oksidləşmə dərəcəsi +6-dan +3-ə qədər azalır.Berklium və ondan sonrakı elementlər üçün +3 oksidləşmə dərəcəsi xarakterdir. Torium və plutonium üçün xarakter oksidləşmə dərəcəsi +4-dür. Pa, U, Np, Am, Km üçün də +4 oksidləşmə dərəcəsi mümkündür.

Bütün aktinoidlər radioaktiv elementlərdir. Th, Pa, U təbiətdə rast gəlinir. Np və Pu az miqdarda təbiətdə mövcuddur. Digər aktinoidlər süni surətdə alınmışdır.

Təbii ehtiyatları: Yer kürəsində uranın faizlə kütlə payı $4 \cdot 10^{-4}$%, Th $8 \cdot 10^{-3}$%. Protaktinium təbiətdə cüzi miqdarda yayılmışdır.

Mineralları: UO_2 - uranit, $UO_{2,0-2,6}$ - nasturan, $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot nH_2O$ - tüyamunit, $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot nH_2O$ (n=1-3) - kariotit, U_3O_8 - klevait. Filizlərdə cəmi 0,5% faydalı mineral olur. Torium üçün monosit - $LnPO_4$ əsas mineraldır. Th həm də $ThSiO_4$ - tovit, (Th,U)O -torianit minerallarında rast gəlinir.

Təbii uranın üç izotopu vardır: ^{238}U (99,3%) ($T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ il), ^{235}U (0,7%) ($T_{1/2} = 7 \cdot 10^8$ il), ^{234}U (0,005%) ($T_{1/2} = 2,5 \cdot 10^5$ il).

Alınması: Zənginləşdirilmiş, uran oksidləri və toriumfosfat saxlayan filizlərdən uran və torium almaq üçün, onları MnO_2 və H_2SO_4 ilə işləyirlər:

$$UO_3 + H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2O$$

$$Th_3(PO_4)_4 + 6H_2SO_4 = 3Th(SO_4)_2 + 4H_3PO_4$$

$$UO_2 + MnO_2 + 2H_2SO_4 = UO_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

Təmiz uran almaq üçün kalsium və ya maqnezium termik reduksiya üsulundan istifadə edirlər:

$$UF_4 + 2Ca = 2CaF_2 + U$$

Bu reaksiya ekzotermik olduğundan, CaF_2 və U ərinti halında alınır və soyudulur. Bu zaman uran bərkiyir və 100 kq ağırlığında tökmə şəklində ayrılır. Maqneziumla proses nisbətən aşağı temperaturda getdiyindən, qarışıq təxminən 700°C -yə qədər qızdırılmalı və yaxud da maqneziumla istiliyin ayrılması ilə reaksiyaya daxil olan maddələr (məs. $KClO_3$) əlavə edilməlidir. Uranı eyni zamanda ($K[UF_5]$ +$CaCl_2$ + NaCl) və ya (UF_4 + $CaCl_2$ + NaCl) qarışıqlarının elektrolizindən də almaq olar. Hal-hazırda bu üsuldan sənayedə istifadə edilmir. Hər il dünyada 100 min ton uran və onun törəmələri alınır.

Toriumu də eyni üsullarla yəni ThF_4 -ün kalsiumtermik reduksiyası və ya ThF_4 və $K[ThF_5]$ 750-800°C temperaturda elektrolizi ilə almaq olar. Toriumu yodid üsulu ilə təmizləyirlər.

Plutonium, nüvə reaksiyalarında uranın neytronlarla bombardımanı nəticəsində alınır:

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta} {}^{293}_{93}Np \xrightarrow{\beta} {}^{239}_{94}Pu$$

Xassələri: Th, U Pu gümüşü - ağ rəngli bərk maddələrdir. Havada tezliklə oksid və nitriddən ibarət nazik tünd təbəqə ilə örtülürlər.Onların bəzi xassələri 25 saylı cədvəldə verilmişdir.

Th öz xassələrinə görə Ce elementini xatırladır. O, birləşmələrində +2, +3, +4 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Bu onunla əlaqədardır ki, Th^{4+} ionu radon atomu konfiqurasiyasına malikdir. Uran üçün +4 və +6 oksidləşmə dərəcəsi xarakterdir. Uranın U^{6+} ionu da radon atomunun elektron konfiqurasiyasına malikdir. Pu birləşmələrində +3-dən +7 -yə qədər olan bütün oksidləşmə dərəcələrini göstərir. Bunlardan ən geniş yayılmışı +4 oksidləşmə dərəcəli plutonium törəmələridir.

$Th(OH)_3$ amfoter xassələri malik olmayan, əsasi xassəli maddədir. Digər elementlərin $E(OH)_3$ tipli birləşmələri turş və ya amfoter xassəlidirlər. Bunlar Th^{4+} ionunun nəcib qaz quruluşlu və ion radiusunun böyük olması ilə izah edilir. Uran birləşmələri sulu məhlullarında UO_2^{2+} kationu şəklində mövcud olurlar. Uranil ionunun (UO_2^{2+}) müvafiq duzları $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ və $UO_2SO_4 \cdot 3{,}5H_2O$ suda yaxşı həll olan maddələrdir.

$UO_2(OH)_2$ - uranilhidroksid amfoter xassəli maddə olub, turşularla uranil duzları, qələvilərlə uranatlar $M_2^{I}UO_4$, sulu məhlullurda isə diuranatlar $M_2^{I}U_2O_7$ əmələ gətirir.

Birləşmələri: Th, U və Pu hidrogeni udaraq metalabənzər EH_3 tipli birləşmələr əmələ gətirirlər. UH_3 təmiz hidrogen alınmasında tətbiq edilir. Oksigenlə bu metallar ThO_2 (rəngsiz, $t_{ər}$=3220°C), UO^2 (tünd-qəhvəyi, $t_{ər}$=2880°C) və PuO_2 (sarı-qəhvəyi) kimi kristallik maddələr əmələ gətirirlər. Bunlar çətin əriyən oksidlərdir, ona görə də onları odadavamlı məmulatlar hazırlanmasında tətbiq edirlər.

Uran üçün eyni zamanda narıncı UO_3, tünd-yaşıl rəngli U_3O_8 kimi uran oksidləri də məlumdur. Uranil əsasının $UO_2(OH)_2$ termiki parçalanmasından UO_3 alınır. Uranı oksigen mühitində şiddətlə qızdırdıqda U_3O_8 əmələ gəlir. Bu birləşmədə uranın oksidləşmə dərəcələri müxtəlidir - $U_2^{5+}U^{6+}O_8$. Uranil nitrat $UO_2(NO_3)_2$ duzunun məhlulunun hidrogen peroksid ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində sarı rəngli uran peroksidi əmələ gəlir:

$$UO_2(NO_3)_2 + H_2O_2 + 2H_2O = UO_4 \cdot 2H_2O + HNO_3$$

Uran flüor ilə UF_6 (flüorun artıqlığı mühitində) və UF_4 əmələ gətirir. Uranın aşağı temperaturlarda qaz halında yaşayan yeganə birləşməsi olan UF_6, rəngsiz, asan süblimə edən (56,5°C) kristallik maddədir. Onun bu xassəsindən diffuzion üsul ilə ^{235}U və ^{238}U izotoplarını ayırmaq üçün istifadə edirlər.

UF_6 suda asanlıqla hidroliz edir:

$UF_6 + 2H_2O = UO_2F_2 + 4HF$

UF_4 aşağıdakı kimi almaq olar:

$UO_2 + 4HF = UF_4 + 2H_2O$

UF_4 yaşıl rəngli, 1053°C əriyən və 1450°C temperaturda qaynayan maddədir.

Uran xlorla tünd-yaşıl rəngli, suda asan həll olan UCl_4 əmələ gətirir. Xlorun artıqlığı ilə aparılan reaksiyada UCl_5 alınır. Uran üçün +4 və +6 daha davamlı oksidləşmə dərəcələri olduğundan UCl_5 dis-proporsionlaşır:

$2UCl_5 = UCl_4 + UCl_6$

Qızdırıldıqda uran - azot, kükürd və başqa qeyri-metallarla binar birləşmələr əmələ gətirir. U^{4+} törəmələri sulu məhlullarda asanlıqla oksidləşərək parlaq açıq-sarı rəngli uranil duzları verir. Torium birləşmələrinin alınması və kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi üçün əsas reaktiv kimi suda yaxşı həll olan, rəngsiz kristallik maddə $Th(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ torium nitratdır.

Th, U və Ru birləşmələri güclü zəhərli maddələrdir. Pu eyni zamanda intensiv radioaktiv şüalar buraxdığından çox təhlükəlidir.

Tətbiqi: ThO_2 oda, oksidləşdirici mühitə qarşı davamlı material və müxtəlif sintezlərdə katalizator kimi geniş tətbiq sahəsinə malikdir. U və Pu - nüvə yanacağı kimi istifadə edilir. Atom reaktorlarında istilik ayıran element - tvel kimi UO_2, bəzi hallarda isə metallik uran və ya onun birləşmələri tətbiq edilir.

KİMYƏVİ ELEMENTLƏRİN YAYILMASI

Hər hansı bir təbii sistemdə - Yer kürəsində, ulduzlarda, planetlərdə və s. elementin miqdarına - onun yayılması və ya klarkı deyilir. A.E.Fersmanın təklifi ilə məşhur amerika geokimyaçısı F.U.Klarkın şərəfinə bu miqdarı "klark" adlandırırlar. Elementin miqdarı kütlə və ya atom faizi ilə ifadə edilir.

Geokimya - elementlərin yayılma qanunauyğunluğunu, kimyəvi tərkibini və miqdarını öyrənən elmdir. Goekimyanın vəzifələrini ilk dəfə V.İ.Vernadski müəyyənləşdirərək, onu kosmik kimyanın bir hissəsi olmaqla yer kürəsindəki atomların tarixini öyrənən elm kimi qəbul etmişdir. Bu elmin sonrakı inkişafı isə A.E.Fersmanın, V.M.Qoldşmitin və A.P.Vinoqradovun işləri ilə sıx bağlıdır.

Kimyəvi elementlərin kosmosda yayılması və genezisini kosmokimya öyrənir. Onun əsas silahı spektral analizdir və onun köməyi ilə ən uzaq ulduzların belə tərkibi öyrənilir. Avtomatik kosmikı stansiyalar və aydan götürülmüş süxurlar bu sahədə qiymətli məlumatlar əldə etməyə imkan verir.

Əgər biz elementlərin kosmosda yayılmasının onların sıra nömrəsindən asılılıq əyrisini nəzərdən keçirsək (şək.52 .), aşağıdakı ümumiləşdirmələri görərik:

1. Elementlərin sıra nömrəsi artdıqca təbiətdə yayılma faizi azalır.

2. Kosmosda ən çox yayılan elementlər - H və He kainatın 3/4 hissəsini təşkil edir. Qalan elementlərin hər birinin payına kosmos kütləsinin yüzdə bir faizindən çox olmayan miqdar uyğun gəlir.

3. Sıra nömrəsi yəni protonların sayı cüt olan elementlər, tək olan elementlərə nisbətən çox yayılmışdır.

4. Magik ədədli proton və neytron olan elementlərin yayılması təkrar olunan maksimumlar əmələ gətirirlər.

5. Sıra nömrəsi 22 (Ti), 28 (Ni) olan elementlərdə yüksək yayılma müşahidə olunur. Bunun səbəbi bu elementlərin nüvələrindəki nuklonların böyük əlaqə enerjisinə (8,7 MeV) malik olmasıdır.

Eyni elementlərin izotoplarından ən çox yayılanı neytronların sayı cüt olanlardır. Məsələn, $^{16}_{8}O$ (8p,8n), $^{40}_{20}Ca$ (20p,20n) və s. daha çox yayılmışlar.

Bəzi yüngül elementlərin (Li, Be, B) nisbətən az yayılması onların bir sıra elementar hissəcikləri (proton, neytron və s.) qəbul edərək nüvə reaksiyalarına məruz qalmalarıdır.

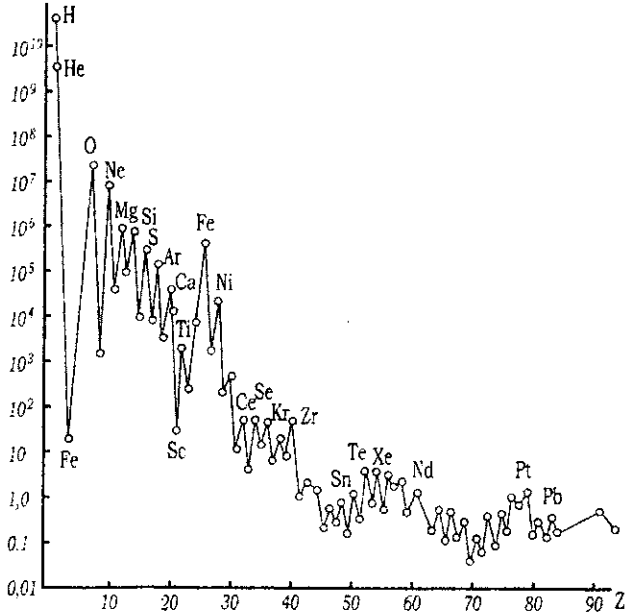
Kosmosda elementlərin yayılmasını öyrənilməsi günəş sisteminin, yerin və başqalarının mənşəyinin və kimyəvi tarixini aydınlaşdırmağa imkan yaradır. Günəşdə gedən fiziki və kimyəvi prosesləri anlamaqda və kimyəvi elementin yaranmasının nəzəri əsasını hazırlamaqda da bunların böyük əhəmiyyəti vardır.

Cədvəl 23

Yer kürəsində elementlərin paylanması (A.P.Vinoqradova görə)

Kimyəvi element	Paylanması at. % küt. %		Geniş yayılmış izotopu
Oksigen	58,0	47,2	$^{16}_{8}O$ (8p, 8n)
Silisium	20,0	27,6	$^{28}_{14}Si$ (14p, 14n)
Alüminium	6,6	8,80	$^{27}_{13}Al$ (13p, 14n)
Natrium	2,4	2,64	$^{23}_{11}Na$ (11p, 12n)
Dəmir	2,0	5,10	$^{56}_{26}Fe$ (26p, 30n)
Kalsium	2,0	3,60	$^{40}_{20}Ca$ (20p, 20n)
Maqnezium	2,0	2,10	$^{24}_{12}Mg$ (12p, 12n)
Kalium	1,4	2,60	$^{39}_{19}K$ (19p, 20n)
Titan	0,25	0,60	$^{48}_{22}Ti$ (22p, 26n)
Fosfor	0,05	0,08	$^{31}_{15}P$ (0105p, 16n)
Manqan	0,032	0,09	$^{55}_{25}Mn$ (25p, 30n)
Kükürd	0,03	0,05	$^{32}_{16}S$ (16p, 16n)

Yer kürəsində kimyəvi elementlərin yayılması. Kimyəvi elementlərin yer kürəsində yayılma xarakteri onların kosmosda yayılması kimidir. Cəmi 88 element yer qabığında rast olunur. Bunlardan doqquzu - O, Si, Al, Na, Fe, Ca, Mg, K. Ti ən geniş yayılan elementlər olub, kütlə payı ilə 98,5%, atom payı ilə isə 94,5% təşkil edirlər.Bu elementlərdən sonra yayılma səviyyəsinə görə P, Mn, S gəlir. Digər elementlərin yer qabığında kütlə payı ilə miqdarı təxminən 0,6%-ə qədərdir. Kimyəvi birləşmələr içərisində ən çox yayılan oksigenli törəmələrdir. Geniş yayılmış birləşmələr sırasına karbonatlar, sulfatlar və sulfidlər də daxildir.



Şək. 33. Kainatda kimyəvi elementlərin yayılması

Elementin təbiətindən asılı olaraq, onlar özlərinə məxsus minerallar əmələ gətirir və ya başqa elementləri birləşmələrdə müşaiyət edirlər. Bəzi elementlər təbiətdə demək olar ki, hər yerdə bərabər şəkildə paylanır, bunlara geokimyada səpələnmiş eleientlər deyilir.

Elementin minerallarının sayı onun təbiətdəki ümumi miqdarından asılı deyildir. Belə ki, misə nisbətən miqdarı çox olan Rb (0,031 kütlə %) praktiki olaraq mineralı olmadığı halda, misin (0,01 kütlə %) misin mineralları çoxdur və o, səpələnmiş elementlər sırasına daxil deyildir.

Təbiətdə daima kimyəvi çevrilmələr baş verir. Bu prosesləri öyrənməklə mineralların, dağ süxurlarının və filizlərin yaranma və formalaşma şəraitini aydınlaşdırmaq mümkündür. Bu isə öz növbəsində faydalı qazıntıların elmi surətdə axtarışına imkan yaradır.

Artıq XX əsrin sonunda bəşəriyyət qlobal miqyasda yayılmış çox mühüm bir probləmlə - ətraf mühitə sənaye, nəqliyyat və energetikanın mənfi təsiri ilə qarşılaşdı. Sənaye və energetikanın genişlənməsi və inkişafı nəticəsində atmosfer, litosfer və hidrosferin çirklənməsi prosesləri gedir, Yer kürəsinin müxtəlif regionlarında iqlimin dəyişilməsi, bir sıra heyvan və bitki növlərinin məhvi və insanların səhhətinin korlanması baş verir.

Bütün canlı orqanizmlərin və o cümlədən də insanların ətraf mühit ilə əlaqələrini öyrənən elm ekologiya adlanır. Ekologiya, kimya ilə sıx əlaqədar olan elmdir. Belə ki, əgər kimyəvi təsir nəticəsində ekologiyaya böyük zərər dəyirsə, digər tərəfdən məhz kimyəvi üsul və texnologiyaların köməyi ilə təbiətin yararsız vəziyyətə gəlməsinin qarşısı alınır. Kimya və kimya sənayesi ətraf mühitin çirklənməsində iştirak edən əsaslı mənbələrdən biridir. Ekoloji nöqteyi-nəzərindən əlverişli olmayan sənaye sahələrindən qara və əlvan metallurgiyanı, avtomobil nəqliyyatını, energetika - əsasən istilik stansiyalarını və s. göstərmək olar.

Qeyd etmək lazımdır ki, ətraf mühitin çirkləndirilməsində bərk, maye və qaz halında olan maddələr iştirak edir. Qaz halında olan tullantılar yanacağın yanması, metallurgiya, neftayırma və bir sıra başqa proseslər zamanı əmələ gəlir. Bu cür tullantıların böyük bir hissəsi avtomobillərin daxili yanma mühərriklərinin fəaliyyətinin nəticəsidir. Qaz halında olan zərərli tullantıların tərkibinə karbon oksidi (IV) CO_2, karbon oksidi (II) CO, kükürd oksidi (IV) SO_2, azot oksidləri, toz, qurum halında karbon və digər maddələr daxil olur. Eyni zamanda qeyd etmək vacibdir ki, yanma prosesləri zamanı böyük miqdarda atmosferin oksigeni sərf olunur ki, bu da ətraf mühitə, insanların səhhətinə mənfi təsir göstərmiş olur. Ətraf mühitin qorunması problemləri qeyri-üzvi maddələrin mənfi təsiri ilə əlaqədardır. Qədim zamanlarda

insan fəaliyyətinin onu əhatə edən mühitə olan təsiri minimal idi. Kənd təsərrüfatının inkişafı ilə əlaqədar olan ilkin ekoloji dəyişikliklər dönər proseslər idi və təkrar olunan təbii hadisələrdən çox az fərqlənirdi. Sivilizasiyanın tərəqqisi təbii mənbələrin istifadəsini xeyli artırdı. Bu isə təbiətdə bərpa olunması çətinlik törədən dəyişikliklərin meydana çıxmasına səbəb oldu. Meşələrin kütləvi olaraq məhvi torpaqda eroziyanın güclənməsinə gətirib çıxartdı. Flora, fauna və hətta iqlimin dəyişməsi labüd bir faktor kimi qarşıya çıxdı.

Sənaye inqilabına qədər, insanlar ətraf mühitə çox böyük diqqətlə yanaşıb, onu qoruyurdular. Ekoloji problemlər XVIII-XIX əsrlərdə meydana çıxdı və hal-hazıra qədər uyğun problemlərin çoxunun həlli üsulları əldə edilməmişdir. Bəşəriyyət qarşısında duran əsas problemlərdən biri kənd təsərrüfatı və sənaye məhsullarının miqdarını artırmaqla bərabər ətraf mühitin və planetimizin təbii resurslarının mühafizəsidir.

Yeyinti məhsullarını istehsalının artırılması kübrə və insektisidlərin tətbiqi ilə sıx əlaqədardır. Bu maddələr bir tərəfdən ətraf mühitin çirklənməsinə səbəb olur, digər tərəfdən isə məhsuldarlığı artırırdı. Ekoloji sistemə böyük miqdarda azot, fosfor və kaliumun daxil olması, çay və gölləri bataqlığa çevirirdi. Gübrələrin ifrat miqdarına qarşı universal mübarizə üsulları hələ də məlum deyil. Torpağa əhəng və nitrofosfatların daxil edilməsi, bitkilərdə mikroelementlərin defisitinə səbəb olur. Bu isə çətin həll olan fosfat və hidroksidlərin ($Mn_3(PO_4)_2$; $Fe(OH)_2$; $FeO(OH)$) əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

Herbisid və intektisidlərin tətbiqi çox vaxt fermentlərin fəaliyyətini zəiflədir, bu isə müxtəlif xəstəliklərin yaranmasına səbəb olur. Süni olaraq həyati əhəmiyyətə malik elementlərin miqdarının azaldılması ilə bərabər, onların ifrat çoxluğu torpağın zəhərlənməsinə gətirib çıxarır. Bu zaman torpaqda və kənd təsərrüfat məhsullarında orqanizmə toksikoloji təsir göstərən elementlərin miqdarı artmış olur.

Məlumdur ki, Yer kürəsi üzərində bütün canlı orqanizmlərin və eləcə də insanın həyatı üç təbii maddi amildən tam asılıdır. Bunlar - torpaq (litosfer), su hidrosfer və havadır (atmosfer). Məhz bu üç təməl canlı aləmin və o cümlədən də insanın bütün həyatı tələblərini ödəyə

bilir. Lakin bunların rolu müxtəlifdir. Belə ki, insan havasız cəmi bir neçə dəqiqə, susuz təxminən bir həftə, qidasız isə bir aya yaxın müddət ərzində yaşaya bilir. Orqanizmin havaya olan yüksək həssaslığı, həyat üçün vacib olan enerjinin bilavastə atmosfer oksigenindən asılı olması ilə əlaqədardır. Bu enerji oksigen ilə qida maddələrinin qarşılıqlı təsiri zamanı ayrılır. Belə ki, həzm prosesi zamanı karbohidratlar qlükozoya qədər parçalanır və əmələ gələn qlükoza $C_6H_{12}O_6$ qanda həll olaraq, hüceyrələrə çatdırılır. Sonradan bütün toxuma və sümük hüceyrələrində oksigenlə ekzotermik qarşılıqlı təsir nəticəsində CO2, H2O və enerji ayrılmaqla kimyəvi proseslər baş verir:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2 \qquad \Delta H^o = -2816\ kC$$

Karbohidratların parçalanması böyük sürətlə getdiyində, bu zaman alınan enerji orqanizm tərəfindən dərhal mənimsənilir. Butipli proseslər digər qida maddələri ilə də gedir.

Sənaye, nəqliyyat və energetikanın inkişafı Bəşəriyyəti qlobal bir problem qarşısında qoymuşdur. Bu problem ətraf mühitin yəni bizi əhatə edən atmosfer, litosfer və hidrosferin mühafizəsidir. Hal-hazırda texnikanın inkişafı ekologiyanın pozulmasına – Yer kürəsinin müxtəlif regionlarında iqlim şəraitinin dəyişməsinə, bir sıra heyvan və bitki növlərinin məhvinə, insanların səhhətinin korlanmasına və bununla əlaqədar olaraq müxtəlif potologiyaların meydana çıxmasına səbəb olmuşdur.

Qeyd etmək lazımdır ki, ekologiyanın pozulmasında, ətraf mühitin çirkləndirilməsində bərk, maye və qaz halında olan üzvi və qeyri-üzvi maddələr iştirak edir. Bu tullantılar yanacağın yanması, metallurgiya, neftayırma və s. proseslər əsnasında alınır. Bununla yanaşı son zamanlar günbəgün artan avtomobillərin daxilyanma mühərriklərinin fəaliyyəti nəticəsində atmosferin çirklənməsinin heç bir sübuta ehtiyacı yoxdur. Qaz halında olan zərərli tullantıların tərkibinə CO_2, CO, SO_2, NO, toz, qurum halında karbon və s. bu kimi qeyri-üzvi maddələr daxil olur. Qeyd etmək vacibdir ki, bu birləşmələr yanma prosesləri nəticəsində alınır. Bu isə külli miqdarda oksigenin sərfi deməkdir.

Havanın zərərli tullantılarla zənginləşməsi və bunun müqabilində oksigenin miqdarının azalması tendensiyası ətraf mühitə və insanların səhhətinə mənfi təsir göstərmiş olur. Bütün bunlar dünya alimlərinin müşahidə və tədqiqatlarının əsasında durur. Bu tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, son illiklər ərzində atmosferdə karbon dioksidin miqdarı tədricən artır.

Bu isə iqlimin dəyişməsinə səbəb olur. Alimlərin fikrinə görə, karbon dioksidinin müəyyən silsilə üzrə artımı «şitillik effekti» yaradaraq, temperaturun bir neçə dərəcə artmasına səbəb olur. Karbon dioksid planetimizə gəlib çatan Günəş şüalarının görünən və yaxın UB –hissəsini udmur. Digər tərəfdən, Yer tərəfindən buraxılan şüaların dalğa uzunluğu daha böyükdür və bu İQ – şüalanmanın bir hissəsi atmosferdə karbon bioksid tərəfindən udulur. Yer kürəsinin temperaturu Günəş enerjisi ilə Yerin əks istiqamətdə şüalandırdığı enerji ilə taraz balans əmələ gətirdiyindən, karbon dioksidinin bu tipli enerji udma qabiliyyəti disbalans yaradaraq, iqlimin dəyişməsinə səbəb ola bilər. Bu hadisənin uzun illər boyu davam etməsi buzlaqların əriməsinə və nəticədə təbii fəlakətlərə gətirib çıxara bilər. Karbon dioksid tərəfindən enerjinin akkumulə edilməsinin sürəti və təsiri haqqında irəli sürülən məsələlər disskussiya xarakterli olmasına baxmayaraq, ümumi fikir prosesin reallığına tərəf yönəlmişdir.

Havanı çirkləndirən qazlar sırasına karbonın digər oksidi CO – karbon monooksid də daxildir. Daxiliyanma mühərriklərinin natamam yanma məhsulu olan CO, insan orqanizmi üçün çox təhlükəlidir. Karbon monooksidinin quruluşunu nəzərdən keçirsək görərik ki, onun :C≡ O: donor – akseptor tipli kovalent əlaqə yaratmaq qabiliyyəti çox yüksəkdir. Bu xassəsinə görə də o, hemoqlobinin tərkibində Fe(II) ionları ilə davamlı birləşmə əmələ gətirərək, hemenqlobini oksigen daşıyıcısı rolundan məhrum edir.

$$Hb + O_2 \leftrightarrow HbO_2 \ (1)$$

$$Hb + CO \leftrightarrow HbCO \ (2)$$

Oksigenin parsial təzyiqi artdıqca (1) tənliyi üzrə tarazlıq sağa yönəlmiş olur. Uyğun tarazlıq Hb, CO və HbCO arasında da yaranır. Havanın tərkibinə CO daxil olduqda, oksigenlə karbon monooksid arasında hemoqlobinlə birləşmə əmələ gətirmə uğrunda rəqabət meydana çıxır. Hemoqlobinin CO-ya qarşı həvəsliyi oksigenə nisbətən təxminən 300 dəfə çox olduğundan (2) tənliyi üçün tarazlıq sabiti (1) reaksiyasının tarazlıq sabitindən 300 dəfə böyükdür.

Əslində orqanizmdə bu proses belə gedir. Ağ ciyər toxumalarında hemoqlobinin tərkibinə daxil olan hem oksigenlə birləşərək, oksohemoqlabin əmələ gətirir. Qan vasitəsi ilə oksohemoqlobin hər bir hüceyrəyə çatdırılaraq, orada oksigeni özündən ayırır. Hüceyrələrə çatdırılmış oksigen yanma proseslərində iştirak edir. Havada az miqdarda karbon monooksidin meydana gəlməsi hemoqlobinin korboksohemoqlobinə çevrilməsinə səbəb olur. Bu zaman hüceyrələrin tərkibində olan qalıq oksigen də CO neytral liqandlarının karbon dioksidə çevrilməsinə səbəb olur. Bu o deməkdir ki, orqanizmdə olan oksigen çatışmamazlığı bir əz da yüksəlir. Məhz buna görə də karbon monooksidin havanın tərkibində cüzi miqdarı da həyat üçün təhlükə törədə bilər.

Atmosfer havasını çirkləndirən qeyri-üzvi maddələrdən biri də kükürd dioksiddir. Kükürd dioksid SO_2 üzvi maddələrin bakterioloji parçalanması nəticəsində, vulkan qazları ilə bərarər və eyni zamanda müasir dövrdə texnikanın intensiv inkişafı ilə əlaqədar olaraq, müxtəlif sənaye müəssisələrinin kimyəvi tullantaları sırasında atmosferə daxil olur. Kükürd dioksid insan və ali heyvan orqanizmlərinin nəfəs yollarının selikli qişasına güclü təsir göstərir. Kükürd qazının bitki aləminə də mənfi təsiri çox böyükdür. Kükürd dioksid atmosferdə su buxarlarının duman şəklində kondensasiyasını gücləndirir. Bu onunla izah edilir ki, SO_2-nin su ilə əmələ gətirdiyi məhsulun buxar təzyiqi, təmiz suya nisbətən kiçikdir. Buna görə də əmələ gələn məhlul kiçik damcılır şəklində havanın tərkibində asılqan kimi qalmış olur. Havanın tərkibindəki tüstü şəkilli bərk hissəciklər kiçik duman damcıları üçün kondensasiya mərkəzi olaraq, bu prosesi gücləndirir. Kükürd qazı eyni zamanda bitki yarpaqları üzərindəki suda həll olaraq, onların məhv

olması çüçn əlverişli şərait yaradır. Payız və qış aylarında bu proses daha intensiv getdiyindən, iynəyarpaqlı ağaclar ilk növbədə zərər çəkir. Atmosferdə SO_2-nin toplanması canlı təbiət üçün yaratdığı təhlükə ilə bərabər, müxtəlif qurğuların korroziyasını şiddətləndirir əv bununla əlaqədar olaraq xalq təsərrüfatına əsaslı ziyan vurur.

Azot oksidlərindən atmosferdə ən çox rast gələni azot monooksiddir. NO – azot monooksid atmosferdə baş verən elektrik boşalmaları, üzvi maddələrin bakterioloji çevrilmələri, daxiliyanma mühərriklərinin fəaliyyəti zamanı və s. hallarda əmələ gəlir. Daxidiyanma mühərriklərinin işi əsnasında yaranan NO-nun əmələ gəlməsi və bunun əsasında sonradan baş verən çevrilmələri aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$N_2 + O_2 = 2NO$ (mühərriklərin silindrində gedir);

$2NO + O_2 = 2NO_2$

$NO_2 + h\nu = NO + O$;

$O + O_2 = O_3$

Bu prosesdə əmələ gələn ozon çox qüvvətli oksidləşdirici və qıcıqlandırıcı təsirə malikdir. Proses nəticəsində eyni zamanda karbohidroenlərin natamam yanma məhsulları olan sərbəst radikalların da əmələ gəlməsi istisna olunmur. NO sinir sisteminə təsir edir və oksihemoqlobini metahemoqlobinə çevirir.

Böyük miqyasda qaz tullantıları (SO_2, NO_2, CO_2) bulud suları ilə turş mühit yaradaraq, «turş yağışlar» termini altında məlum yağıntı şəklində yer üzərinə düşür. Adətən yağış suyu üçün pH= 5,6 olduğu halda, bir sıra hallarda pH-ın qiyməti 4,3 – 1,5 –ə qədər enir.

Turş yağışlar ekoloji sistemə mənfi təsir göstərir. Bu yağışlar əhəngdaşı ilə zəngin yerlərdə düşdükdə, əhəngdaşının bufer tipli təsiri onları neytrallaşdırır. Əhəngdaşı olmayan dağlıq ərazilərdə və torpaqlarda, göllərdə suyun pH-nın qiyməti 5-dən aşağı olur. Turşluluğun

artmasının mənfi cəhətlərdən biri də ondadar ki, turş mühit metalları oksidlərinin tərkibindən məhlula keçirir. Belə metallar sırasına toksikoloji xassələrə malik olan sink, dəmir, manqan, alüminium kimi metallar da aid edilir.

Atmosfer havasında flüor və xlor əvəzli karbohidrogenlərin toplanması da şitillik effektinin yaranmasına səbəb ola bilər. Bu birləşmələr dalğa uzunluğu 8-12 nm olan infraqırmızı şüaları udur. Aparılmış hesablamalar göstərilmişdir ki, flüor- və xlorəvəzli birləşmələrin tətbiqi daha da intensivləşdirilərsə (aerozol balonlarında), onda XXI əsrdə onların təsiri altında yaranan şitillik effekti, karbon dioksidin əmələ gətirdiyi effektdən daha üstün ola bilər.

Əvvəllər avtomobil mühərriklərinin benzinlərinin oktan ədədini yüksəltmək üçün qurğuşunun alkil törəmələrindən istifadə edirdilər. Benzinin yanma temperaturunda qurğuşunun uçucu halogenidlərini almaq üçün dibrommetan və dixloretandan (mühərriki çirkləndirən uçucu olmayan birləşmələrini əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün) istifadə olunurdu:

$$(C_2H_5)_4Pb + C_2H_4X_2 + 16O_2 = PbX_2 + 10CO_2 + 12H_2O$$

Qurğuşun (II) halogenidləri atmosferdə 10 – 50 mkq/m^3 qatılığında aerozollar əmələ gətirir. Müəyyən olunmuşdur ki, bir sıra rayonlarda atmosferdə qurğuşunun faktiki miqdarı təbii səviyyədən təxminən 1000 dəfə çoxdur.

Sənaye tüstüləri ilə çirklənmiş havanın tərkibində qurumdan başqa kanserogen birləşmələr və ağır metallar toplanır ki, bu isə ağır ağciyər xəstəliklərinin meydana çıxmasına səbəb olur. Belə metalların udulması həm sanitar-gigiyenik və həm də iqtisadi cəhətdən əlverişlidir.

Ətraf mühit dedikdə biz təkcə atmosferi (hava) deyil, eyni zamanda hidrosferi yəni təbii su mənbələrini də nəzərdə tuturuq. Bunların çirklənməsində çox böyük rol sənaye və məişət çirkab sularının üzərinə düşür. Belə ki, sənaye proseslərinin böyük hissəsi yuma, soyutma və s. əməliyyyatların aparılması üçün çoxlu miqdarda su tələb edir. İstifadə olunmuş su yenidən su hövzələrinə qaytarılır. Bu proseslərin

nəticəsi kimi çirkab suları özləri ilə müxtəlif üzvi və qeyri-üzvi maddələr gətirir (fenol, Zn, Hg, Cu, Cr, Ni və s. metal ionları). Təbii su hövzələrinin yəni çay, göl, dəniz sularının tərkibindəki tullantılar tədricən yeraltı suların tərkibinə nüfuz edərək, torpağın tərkibinə daxil olur və beləliklə də insan, heyvan - bütün canlı aləm və genofond üçün böyük təhlükə törədir. İlk baxışdan zərərsiz maddələr kimi nəzərə çarpan natrium xlorid, natrium sulfat kimi birləşmələr su hövzələrinin və torpağın şoranlaşmasına səbəb olur.

Ətraf mühitin çirklənməsində iştirak edən bərk tullantılar sırasına müxtəlif sənaye proseslərində əmələ gəlmiş boş süxurlar, inşaat, məişət tullantıları və s. daxildir.

Müasir dövrün əsas problemlərindən biri olan ətraf mühitin mühafizəsi kompleks şəkildə - kimyəvi, fiziki, bioloji metodların tətbtqi ilə həll edilməlidir. Bunun üçün artıq fəaliyyətdə olan proseslərin tullantılarının və çirkab sularının təmizlənməsi üsulları və texnologiyaları işlənib hazırlanmalıdır. Qeyd olunmalıdır ki, tullantıların tərkibi adətən qiymətli xammal ilə zəngin olur.

Sənaye və texnikanın yüksək səviyyədə inkişafı ilə xarakterizə olunan müasir dövrdə, yeni müəssisələr az və ya təmamilə tullantısı olmayan texnologiyalar əsasında qurulmalıdır. Bu məsələnin həlli üçün təmizlənmə və utilizasiya sistemləri müasir tələbdərə uyğun, xammal, yanacaq, enerji mənbələrindən istifadə iqtisadi baximdan sərfəli olmalıdır. Eyni zamanda elə proseslər yaradılmalıdır ki, orada zərərli kimyəvi maddələr istifadə olunmasın və nəticədə əlavə məhsul kimi belə maddələr alınmasın. Bütün bunlar ətraf mühitin mühafizəsi üçün mühim faktorlardır.

Hal-hazırda ətraf mühitin mühafizəsi Bəşəri miqyasda mövcud olan qlobal bir problemdir. Məhz buna görə də ekoloji problemlər beynəlxalq miqyasda, dövlətlər arası sazişlər əsasında həll edilir.

ƏLAVƏLƏR

Əlavə 1.

Kimyəvi elementlərin kəşfi

Element	Adı	Kəşf tarixi	Müəllif
$_{89}Ac$	aktinium	1899	A.Debyern (Fransa)
$_{47}Ag$	gümüş	*	*
$_{13}Al$	alüminium	1825	X.Ersted (Danimarka)
$_{95}Am$	amerisium	1944	Q.Siborq, A.Qiorso (ABŞ)
$_{18}Ar$	arqon	1894	D.Reley, V.Ramzay (İngiltərə)
$_{33}As$	arsenium	*	*
$_{85}At$	astat	1940	E.Seqre, D.Korson, K.Makenzi (ABŞ)
$_{79}Au$	qızıl	*	*
$_{5}B$	bor	1808	L.Gey-Lüssak, LöTenar (Fransa)
$_{56}Ba$	barium	1774	K.Şeyele (İsveç)
$_{4}Be$	berilium	1798	L.Voklen (Fransa)
$_{83}Bi$	bismut	*	*
$_{97}Bk$	berklium	1949	Q.Siborq, A.Qiorso (ABŞ)
$_{35}Br$	brom	1826	A.Balar (Fransa)
$_{6}C$	karbon	*	*
$_{20}Ca$	kalsium	1808	Q.Devi (İngiltərə)
$_{48}Cd$	kadmium	1817	F.Ştromeyer (Almaniya)
$_{58}Ce$	serium	1803	İ.Berselius, V.Xisinger (İsveç), M.Klaprot (Almaniya)
$_{98}Cf$	kalifornium	1950	Q.Siborq, A.Qiorso (ABŞ)
$_{17}Cl$	xlor	1774	K.Şeyele (İsveç)
$_{96}Cm$	kürium	1944	Q.Siborq, A.Qiorso (ABŞ)
$_{27}Co$	kobalt	1735	Q.Brand (İsveç)
$_{24}Cr$	xrom	1797	L.Voklen (Fransa)
$_{55}Cs$	sezium	1860	R.Bunzen, Q.Kirxqof (Almaniya)
$_{29}Cu$	mis	*	*
$_{66}Dy$	disprozium	1886	P.Lekok de Buabodran (Fransa)
$_{68}Er$	erbium	1843	K.Mosander (İsveç)
$_{99}Es$	eynşteynium	1952	Q.Siborq, A.Qiorso (ABŞ)
$_{63}Eu$	avropium	1901	E.Demarse (Fransa)
$_{9}F$	flüor	1771	K.Şeyele (İsveç)
$_{26}Fe$	dəmir	*	*
$_{100}Fm$	fermium	1953	Q.Siborq, A.Qiorso (ABŞ)
$_{87}Fr$	fransium	1939	M.Perey (Fransa)
$_{31}Ga$	qallium	1875	P.Lekok de Buabodran (Fransa)

Element	Adı	Kəşf tarixi	Müəllif
$_{64}Gd$	qadolinium	1886	P.Lekok de Buabodran (Fransa)
$_{32}Ge$	qermanium	1886	K.Vinkler (Almaniya)
$_{1}H$	hidrogen	1766	Q.Kevendiş (İngiltərə)
$_{2}He$	helium	1868	J.Jansen (Fransa), N.Lokyer, E.Frankland (İngiltərə)
$_{72}Hf$	hafnium	1923	D.Koster, D.Xeveşi (Danimarka)
$_{80}Hg$	civə	*	*
$_{67}Ho$	holmium	1879	P.Kleve (İsveç)
$_{53}I$	yod	1811	B.Kurtua (Fransa)
$_{49}In$	indium	1863	F.Reyx, T.Rixter (Almaniya)
$_{77}Ir$	iridium	1804	S.Tennant (İngiltərə)
$_{19}K$	kalium	1807	Q.Devi (İngiltərə)
$_{36}Kr$	kripton	1898	U.Ramzay, M.Travers (İngiltərə)
$_{104}Ku$	kurçatovium	1964	Q.Flerov və s. (SSRİ)
$_{57}La$	lantan	1839	K.Mosander (İsveç)
$_{3}Li$	litium	1817	A.Arfvedson (İsveç)
$_{103}(Lr)$	lourensium	1965-1967	Q.Flerov və s. (SSRİ)
$_{71}Lu$	lütesium	1907	J.Urben (Fransa)
$_{101}Md$	mendeleyevium	1955	Q.Siborq, A.Qiorso (ABŞ)
$_{12}Mg$	maqneziun	1808	Q.Devi (İngiltərə)
$_{25}Mn$	manqan	1774	Y.Qan (İsveç)
$_{42}Mo$	molibden	1778	K.Şeyele (İsveç)
$_{7}N$	azot	1772	D.Rezerford (İngiltərə)
$_{11}Na$	natrium	1807	Q.Devi (İngiltərə)
$_{41}Nb$	niobium	1801	Ç.Xatçet (İngiltərə)
$_{60}Nd$	niodımium	1885	K.Auer fon Veltsbax (Avstriya)
$_{10}Ne$	neon	1898	U.Ramzay, M.Travers (İngiltərə)
$_{28}Ni$	nikel	1751	A.Kronsted (İsveç)
$_{102}(No)$	nobelium	1963-1967	Q.Flerov və s. (SSRİ)
$_{93}Np$	neptunium	1940	E.Makmillan, F.Eyblson (ABŞ)
$_{105}Ns$	nilsborium	1970	Q.Flerov və s. (SSRİ)
$_{8}O$	oksigen	1771-1774	K.Şeyele (İsveç), D.Pristli (İngiltərə)
$_{76}Os$	osmium	1804	S.Tennant (Almaniya)
$_{15}P$	fosfor	1669	X.Brand (Almaniya)
$_{91}Pa$	protaktinium	1918	F.Soddi, D.Krenston (İngiltərə), O.Qan, L.Meytner (Almaniya)
$_{82}Pb$	qurğuşun	*	*
$_{46}Pd$	palladium	1803	V.Vollaston (Fransa)

Element	Adı	Kəşf tarixi	Müəllif
$_{61}Pm$	prometium	1945	C.Marinskiy, L.Qlendenin, Ç. Kriell (ABŞ)
$_{84}Po$	polonium	1898	M.Skladovski-Küri, P.Küri (Fransa)
$_{59}Pr$	prazeodium	1885	K.Auer fon Veltsbax (Avstriya)
$_{78}Pt$	platin	*	*
$_{94}Pu$	plutonium	1941	Q.Siborq, E.Makmillan (ABŞ)
$_{88}Ra$	radium	1898	M.Skladovski-Küri, P.Küri (Fransa)
$_{37}Rb$	rubidium	1861	R.Bunzen, Q.Kirxqof (Almaniya)
$_{75}Re$	renium	1925	V.Noddak, İ.Takke, O.Berq (Almaniya)
$_{45}Rh$	rodium	1804	V.Vollaston (İngiltərə)
$_{86}Rn$	radon	1900	F.Dorn (Almaniya)
$_{44}Ru$	rutenium	1844	K.Klaus (Russiya)
$_{16}S$	kükürd	*	*
$_{51}Sb$	sürmə	*	*
$_{21}Sc$	skandium	1879	L.Nilson (İsveç)
$_{34}Sc$	selennium	1817	Y.Berselius (İsveç)
$_{14}Si$	silisium	1823	Y.Berselius (İsveç)
$_{62}Sm$	samarium	1879	P.Lekok de Buabodran (Fransa)
$_{50}Sn$	qalay	*	*
$_{38}Sr$	stronsium	1787	A.Kroford (Fransa)
$_{73}Ta$	tantal	1802	A.Ekeberq (İsveç)
$_{65}Tb$	terbium	1843	K.Mosander (İsveç)
$_{43}Tc$	texnesium	1937	E.Seqre, K.Perye (İtaliya)
$_{52}Te$	tellur	1782	F.Müller fon Reyhenşteyn (Macarıstan)
$_{90}Th$	torium	1828	Y.Berselius (İsveç)
$_{22}Ti$	titan	1790	V.Qreqor (İngiltərə)
$_{81}Tl$	tallium	1861	V.Kruks (İngiltərə)
$_{69}Tm$	tulium	1879	P.Kleve (İsveç)
$_{92}U$	uran	1789	M.Klaprot (Almaniya)
$_{23}V$	vanadium	1830	N.Sefstrem (İsveç)
$_{74}W$	volfram	1781	K.Şeyele (İsveç)
$_{54}Xe$	ksenon	1898	U.Ramzay, M.Travers (İngiltərə)
$_{39}Y$	ittrium	1794	Ü.Qadolin (Finland)
$_{70}Yb$	iterbium	1878	Ş.Marinyak (İsveçrə)
$_{30}Zn$	sink	*	*
$_{40}Zr$	sirkonium	1789	M.Klaprot (Almaniya)

Əlavə 2.

Oksidləşmə-reduksiya sırası

(298.15K temperaturda sulu məhlulda oks./red. cütlərinin standart elektrod potensialları)

Keçid	Oksidləşmiş	Reduksiya olunmuş	E^0, V
$F^0 \rightarrow F^{-1}$	F_2, H_3O^+	HF, H_2O	+3,090
$F^0 \rightarrow F^{-1}$	F_2	F^-	+2,866
$Ni^{3} \rightarrow Ni^{2}$	NiO(OH), H_3O^+, H_2O	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	+2,252
$Pb^{4} \rightarrow Pb^{2}$	$(Pb^{2}_2Pb^{4})O_4$, H_3O^+	$[Pb(H_2O)_4]^{2+}$	+2,156
$O^0 \rightarrow O^{-2}$	O_3, H_3O^+	H_2O, O_2	+2,075
$O^{-1} \rightarrow O^{-2}$	$S_2O_6(O_2)^{2-}$	SO_4^{2-}	+1,961
$Fe^{4} \rightarrow Fe^{3}$	FeO_4^{2-}, H_3O^+	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, H_2O	+1,900
$Bi^{5} \rightarrow Bi^{3}$	$NaBiO_3$, H_3O^+	Bi^{3}, Na^+, H_2O	+1,808
$O^{-1} \rightarrow O^{-2}$	H_2O_2, H_3O^+	H_2O	+1,764
$Cl^{1} \rightarrow Cl^{0}$	HClO, H_3O^+	Cl_2, H_2O	+1,630
$Br^{1} \rightarrow Br^{0}$	HBrO, H_3O^+	Br_2, H_2O	+1,574
$Mn^{7} \rightarrow Mn^{2}$	MnO_4^-, H_3O^+	$[Mn(H_2O)_4]^{2+}$, H_2O	+1,531
$Br^{5} \rightarrow Br^{0}$	BrO_3^-, H_3O^+	Br_2, H_2O	+1,511
$Cl^{5} \rightarrow Cl^{0}$	ClO_3^-, H_3O^+	Cl_2, H_2O	+1,470
$Pb^{4} \rightarrow Pb^{2}$	PbO_2, H_3O^+	$[Pb(H_2O)_4]^{2+}$, H_2O	+1,455
$Cl^{0} \rightarrow Cl^{-1}$	Cl_2	Cl^-	+1,358
$Cr^{6} \rightarrow Cr^{3}$	$Cr_2O_7^{2-}$, H_3O^+	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	+1,333
$O^0 \rightarrow O^{-2}$	O_3, H_2O	OH^-, O_2	+1,247
$Mn^{4} \rightarrow Mn^{2}$	MnO_2, H_3O^+	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	+1,239
$O^0 \rightarrow O^{-2}$	O_2, H_3O^+	H_2O	+1,229
$O^{-1} \rightarrow O^{-2}$	Na_2O_2, H_2O	H_2O^-, O_2	+1,204
$N^{3} \rightarrow N^{2}$	NO_2^-, H_3O^+	NO, H_2O	+1,203
$I^{4} \rightarrow I^{0}$	IO_3^-, H_3O^+	I_2, H_2O	+1,190
$Br^{0} \rightarrow Br^{-1}$	Br_2	Br^-	+1,087
$V^{5} \rightarrow V^{4}$	$[V(H_2O)_nO_2]^+$	$[V(H_2O)_5O]^{2+}$	+0,999
$N^{5} \rightarrow N^{2}$	NO_3^-, H_3O^+	NO, H_2O	+0,955

Keçid	Oksidləşmiş	Reduksiya olunmuş	E^0, V
$Cl^{+1} \rightarrow Cl^{-1}$	ClO^-, H_2O	Cl^-, OH^-	+0,920
$N^{-3} \rightarrow N^{-3}$	NO_3^-, H_3O^+	NH_4^+, H_2O	+0,880
$N^{+5} \rightarrow N^{+3}$	NO_3^-, H_3O^+	NO_2^-, H_2O	+0,838
$Ni^{+3} \rightarrow Ni^{+2}$	$NiO(OH)$, H_2O	$Ni(OH)_2$, OH^-	+0,784
$N^{+5} \rightarrow N^{+4}$	NO_3^-, H_3O^+	NO_2, H_2O	+0,772
$Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	+0,771
$Fe^{+4} \rightarrow Fe^{+3}$	FeO_4^{2-}, H_2O	$FeO(OH)$, OH^-	+0,720
$O^0 \rightarrow O^{-1}$	O_2, H_3O^+	H_2O_2, H_2O	+0,694
$Mn^{+6} \rightarrow Mn^{+4}$	MnO_4^{2-}, H_2O	MnO_2, OH^-	+0,652
$Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+4}$	MnO_4^-, H_2O	MnO_2, OH^-	+0,621
$Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+6}$	MnO_4^-	MnO_4^{2-}	+0,558
$I^0 \rightarrow I^{-1}$	I_2	I^-	+0,535
$I^{+1} \rightarrow I^{-1}$	$[I(I)_2]^-$	I^-	+0,534
$V^{+4} \rightarrow V^{+3}$	$[V(H_2O)_nO_2]^+$	$[V(H_2O)_5O]^{2+}$	+0,361
$S^{+6} \rightarrow S^{+2}$	SO_4^{2-}, H_3O^+	SO_3S^{2-}, H_2O	+0,275
$C^{-1} \rightarrow C^{-2}$	CH_3CHO, H_3O^+	C_2H_5OH, H_2O	+0,190
$Mn^{+3} \rightarrow Mn^{+2}$	$MnO(OH)$, H_2O	$Mn(OH)_2$, OH^-	+0,174
$S^{+6} \rightarrow S^{+4}$	SO_4^{2-}, H_3O^+	SO_2, H_2O	+0,161
$S^0 \rightarrow S^{-2}$	S, H_3O	H_2S, H_2O	+0,144
$Sn^{+4} \rightarrow Sn^{+2}$	$[SnCl_6]^{2-}$	$[SnCl_3]^-$, Cl	+0,139
$N^{+5} \rightarrow N^{+3}$	NO_3^-, H_2O	NO_2^-, HO^-	+0,010
$H^{+1} \rightarrow H^0$	H_3O^+	H_2, H_2O	0,000
$S^{+6} \rightarrow S^{+4}$	SO_4^{2-}, H_3O^+	SO_3^{2-}, H_2O	-0,104
$Sn^{+2} \rightarrow Sn^0$	$[Sn(H_2O)_4]^{2+}$	Sn, H_2O	-0,141
$Sn^{+2} \rightarrow Sn^0$	$[SnCl_3]^-$	Sn, Cl^-	-0,201
$N^0 \rightarrow N^{-2}$	N_2, H_3O^+	$N_2H_5^+$, H_2O	-0,227
$V^{+3} \rightarrow V^{+2}$	$[V(H_2O)_6]^{3+}$	$[V(H_2O)_6]^{2+}$	-0,255
$P^{+5} \rightarrow P^{+3}$	H_3PO_4, H_3O^+	$H(PHO_3]$, H_2O	-0,276
$Cr^{+3} \rightarrow Cr^{+2}$	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	-0,409
$Fe^{+2} \rightarrow Fe^0$	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	Fe, H_2O	-0,441
$S^0 \rightarrow S^{-2}$	S	S^{2-}	-0,444

Keçid	Oksidləşmiş	Reduksiya olunmuş	E^0, V
$C^{+4} \rightarrow C^{+3}$	CO_2, H_3O^+	$H_2C_2O_4$, H_2O	-0,470
$P^{+5} \rightarrow P^{+1}$	$H_2(PHO_3)$, H_3O^+	$H(PH_2O_2)$, H_2O	-0,488
$Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$	$FeO(OH)$, H_2O	$Fe(OH)_2$, OH^-	-0.666
$Zn^{+2} \rightarrow Zn^0$	$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$	Zn, H_2O	-0,763
$Sn^{+2} \rightarrow Sn^0$	$[Sn(OH)_3]^-$	Sn, OH^-	-0,790
$H^{+1} \rightarrow H^0$	H_2O	H_2, OH^-	-0,828
$P^0 \rightarrow P^{-3}$	P_4(ağ), H_2O	PH_3, OH^-	-0,874
$P^0 \rightarrow P^{-3}$	P_4(qarmızı), H_2O	PH_3, OH^-	-0,915
$S^{+6} \rightarrow S^{+4}$	SO_4^{2-}, H_2O	SO_3^{2-}, OH^-	-0,932
$Sn^{+6} \rightarrow Sn^{+2}$	$[Sn(OH)_6]^{2-}$	$[Sn(OH)_3]^-$, OH^-	-0,960
$N^0 \rightarrow N^{-2}$	N_2, H_2O	$N_2H_4 \cdot H_2O$, OH^-	-1,119
$Zn^{+2} \rightarrow Zn^0$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	Zn, OH^-	-1,255
$Al^{+3} \rightarrow Al^0$	$Al(OH)_3$, H_3O^+	Al, H_2O	-1,538
$P^{+1} \rightarrow P^0$	$PH_2O_2^-$	P_4(qarmızı), OH^-	-1,697
$Al^{+3} \rightarrow Al^0$	$[Al(OH)_6]^{3-}$	Al, H_2O^-	-1,700
$P^{+1} \rightarrow P^0$	$PH_2O_2^-$	P_4(ağ), OH^-	-1,820
$Be^{+2} \rightarrow Be^0$	$[Be(OH)_4]^{2-}$	Be, H_2O	-1,847
$Si^{+4} \rightarrow Si^0$	SiO_4^{4-}, H_2O	Si, H_2O	-1,859
$N^{+5} \rightarrow N^{-3}$	N_2, H_3O^+	NH_3OH^+, H_2O	-1,871
$H^{+1} \rightarrow H^0$	H_3O^+	H, H_2O	-2,107
$H^0 \rightarrow H^{-1}$	H_2, Ca^{2+}	CaH_2	-2,157
$Al^{+3} \rightarrow Al^0$	$[Al(OH)_4]^-$	Al, OH^-	-2,336
$Mg^{+2} \rightarrow Mg^0$	$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$	Mg, H_2O	-2,370
$Be^{+2} \rightarrow Be^0$	$[Be(OH)_4]^{2-}$	Be, OH^-	-2,520
$Na^{+1} \rightarrow Na^0$	$[Na(H_2O)_n]^+$	Na, H_2O	-2,711
$Ca^{+2} \rightarrow Ca^0$	$[Ca(H_2O)_n]^{2+}$	Ca, H_2O	-2,864
$K^{+1} \rightarrow K^0$	$[K(H_2O)_n]^+$	K, H_2O	-2,924
$H^{+1} \rightarrow H^0$	H_2O	H, OH^-	-2,935
$N^0 \rightarrow N^{-3}$	N_2, H_2O	$NH_2OH \cdot H_2O$, OH^-	-3,043
$Li^{+1} \rightarrow Li^0$	$[Li(H_2O)_n]^+$	Li, H_2O	-3,045

Əlavə 3.

Metalların elektrokimyəvi gərginlik sırası
(standart elektrod potensialları)

Li^{+}/Li	-3,045	Be^{2+}/Be	-1,847	H^{+}/H	0,000
Rb^{+}/Rb	-2,925	Al^{3+}/Al	-1,700	Sb^{3+}/Sb	+0,240
K^{+}/K	-2,924	Ti^{3+}/Ti	-1,208	Re^{3+}/Re	+0,300
Cs^{+}/Cs	-2,923	Mn^{2+}/Mn	-1,192	Bi^{3+}/Bi	+0,317
Ra^{2+}/Ra	-2,916	Cr^{2+}/Cr	-0,852	Cu^{2+}/Cu	+0,338
Ba^{2+}/Ba	-2,905	Zn^{2+}/Zn	-0,763	Ru^{2+}/Ru	+0,450
Sr^{2+}/Sr	-2,888	Ga^{3+}/Ga	-0,560	Ag^{+}/Ag	+0,799
Ca^{2+}/Ca	-2,864	Fe^{2+}/Fe	-0,441	Rh^{3+}/Rh	+0,800
Na^{+}/Na	-2,711	Cd^{2+}/Cd	-0,404	Hg^{2+}/Hg	+0,852
Ac^{3+}/Ac	-2.600	In^{3+}/In	-0,338	Pd^{2+}/Pd	+0,915
La^{3+}/La	-2.522	Co^{2+}/Co	-0,277	Pt^{2+}/Pt	+0,963
Y^{3+}/Y	-2,372	Ni^{2+}/Ni	-0,234	Au^{+}/Au	+1,691
Mg^{2+}/Mg	-2,370	Sn^{2+}/Sn	-0,141		
Sc^{3-}/Sc	-2,077	Pb^{2+}/Pb	-0,126		

Mündəricat

Ön söz	3
Metalların ümumi xassələri	5
IA Qrup elementləri	31
IIA Qrup elementləri	49
Berilium	51
Maqnezium	59
Kalsium yarımqrupu elementləri	67
IIIA Qrup elementləri	73
Alüminium	75
Qallium yarımqrupu elementləri	87
Germanium yarımqrupu elementləri	97
Arsen yarımqrupu elementləri	115
Skandium yarımqrupu elementləri	131
Titan yarımqrupu elementləri	139
Vanadium yarımqrupu elementləri	151
Xrom yarımqrupu elementləri	165
Manqan yarımqrupu elementləri	183
Dəmir fəsiləsi elementləri	197
Platin fəsiləsi elementləri	217
Mis yarımqrup elementləri	235
Sink yarımqrup elementləri	253
Lantanoidlər	264
Radioaktiv elementlər	270
Kimyəvi elementlərin yayılması	284
Kimya və ətraf mühitin mühafizəsi	288
Əlavələr	296

Yığılmağa verilib: 05.03.2009. Çapa imzalanıb: 02.04.2009
Formatı: 60×90 1/16. Əla növ kağız. Rizoqraf çap üsulu.
Şərti çap vərəqi:19,0. Tirajı: 500 nüsxə. Sifariş №76

"Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya" MMC-də çap edilmişdir