

T.M.İlyash, J.M.Seyfullayeva

# QEYRİ-ÜZVİ KİMYA

## ELEMENTLƏR KİMYASI

I CİLD

BAKI - 2009

546  
7139

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

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

272200

**Kimya fakültəsinin elmi və metodiki şurasının  
02.04.2009 tarixli 1 sayılı qərarı ilə çap olunur.**

**T.M.İlyash, J.M.Seyfullayeva.** Qeyri-üzvi kimya. Elementlər kimyası.  
Cild I. Dərslük. Bakı, "Ləman", 2009. - 288 səh.

Dərslükdə elementlər kimyasının nəzəri və eksperimental problemləri nəzərdən keçirilmişdir. Elementlər və onların birləşmələri, Mendeleeyevin dövrü sistemində uyğun qruplar üzrə, əvvəlcə qeyri-metallar (s- və p-elementləri-I cild), sonra isə metallar (s-, sp-, d-elementləri - II cild) təqdim edilmişdir.

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

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

I 1802000000 – 75  
2009

© T.M.İlyash, 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 dövrü qanunauyğunluqlar qeyri-üzvi kimyanın labüd olan özülüdür. Bu baxımdan qeyri-üzvi kimya fəninin geniş və dərindən tədrisi üçün, elementlərin xassələri, quruluşu, reaksiyaya qabiliyi onların dövrü sistemdə tutduğu yerə əsaslanır.

Lakin, bu elm sahəsi, kimyanın digər qolları kimi (üzvi kimya, biokimya və s.) öz məğzində görə eksperimental xarakter daşıyır. Hal-hazırda qədər, qeyri-üzvi kimyanın geniş sahələri tam öyrənilməmişdir. Qeyri-üzvi kimyanın inkişafı ilə əlaqədar olaraq, aparılan tədqiqatlar, yeni birləşmələrin sintezinə, onların quruluşunun öyrənilməsinə, təbii 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.

Uzun müddət ərzində kitabın müəllifləri qeyri-üzvi kimyadan tələbə və magistrələrə mühazirələr oxumuş, laboratoriya, seminar dərsləri aparmış və təcrübələrinə əsaslanaraq, təqdim olunan dərsləri hazırlamışlar.

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

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

T.M.İlyaslı

J.M.Seyfullayeva

ELEMENTLƏRİN DÖVRI SISTEMI

GRUPLAR DÖVRI DƏR	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	VIIIB	IVB	VA	IVA	IIIA	IIA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	IA	
1	H 1.00794	He 4.00260																			
2	Li 6.941	Be 9.012																			
3	Na 22.990	Mg 24.305																			
4	K 39.098	Ca 40.078	Sc 44.956	Ti 47.88	V 50.942	Cr 52.004	Mn 54.938	Fe 55.845	Ni 58.71	Cu 63.546	Zn 65.38	Ga 69.723	Ge 72.64	As 74.922	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.80				
5	Rb 85.468	Sr 87.62	Y 88.906	Zr 91.224	Nb 92.906	Mo 95.94	Tc 98.906	Ru 101.07	Rh 102.905	Pd 106.42	Ag 107.868	Cd 112.411	In 114.818	Sn 118.710	Sb 121.757	Te 127.6	I 126.905	Xe 131.29			
6	Cs 132.905	Ba 137.327	La 138.905	Hf 178.49	Ta 180.948	W 183.84	Re 186.207	Os 190.23	Ir 192.222	Pt 195.084	Au 196.967	Hg 200.59	Tl 204.384	Pb 207.2	Bi 208.980	Po 209	At 210	Rn 222			
7	Fr 223	Ra 226	Ac 227	(Ku) 238	(Ns) 285																
LANTANOIDLƏR																					
		Ce 140.12	Pr 140.908	Nd 144.24	Pm 145	Pm 145	Pm 145	Pm 145	Pm 145	Pm 145	Pm 145	Pm 145	Pm 145	Pm 145	Pm 145	Pm 145	Pm 145	Pm 145	Pm 145	Pm 145	
		Th 232.0377	Pa 231.03688	U 238.02891	Np 237.048173	Pu 239.0521634	Am 243.061381	Cm 247.071251	Bk 247.071251	Cf 251.0825	Es 252.0859914	Fm 257.1037	Md 258.1038688	(No) 259	(Lr) 260						

LANTANOIDLƏR

AKTİNOIDLƏR



## GİRİŞ

Elementlər kimyasına başlamazdan öncə yaşadığımız Günəş sisteminin mənşəyi materiyanın təbiəti haqqında müasir görüşlər ilə qısa da olsa tanış olmaq məqsədə uyğun olardı. Hal-hazırda müasir dünya görüşlərinin əsasında duran Kainatın genişlənməsi faktı, 15 milliard il öncə çox kiçik həcmdə cəmlənmiş materiyanın kəskin sürətdə genişlənməsinə əsaslanır. Bu hadisə Böyük partlayış adlandırılmışdır. Böyük partlayışdan dərhal sonra, elementar hissəciklər,  $10^9\text{K}$  temperaturda çox böyük kinetik enerjiyə malik olduqlarından, öz aralarında birləşərək hal-hazırda bizə məlum olan formaları əmələ gətirə bilmişdilər. Lakin, Kainat genişləndikcə soyuyur və buna görə də hissəciklərin sürəti azalırdı. Tezliklə müxtəlif qüvvələrin təsiri altında onların arasında cazibə qüvvələri meydana çıxmağa başlayıb. Bu baxımdan atom nüvələrinin yaranması qısa müddətli, lakin çox qüvvəli cazibənin yəni nuklonlar arasında (proton və neytronlar) qüvvətli qarşılıqlı təsirin nəticəsidir. Ardıcıl olaraq materiyanın temperaturunun

<b>Cədvəl 1</b>					
<b>Kimyada istifadə olunan elementar hissəciklər</b>					
hissəcik	simvol	kütkə, a.k.v.*	kütlə ədədi	yükü,e**	spin
elektron	e-	$5,486 \cdot 10^{-4}$	0	-1	1/2
proton	p	1,0073	1	+1	1/2
neytron	n	1,0087	1	0	1/2
foton	g	0	0	0	1
neytrino	n	~ 0	0	0	1/2
pozitron	e+	$5,486 \cdot 10^{-4}$	0	+1	1/2
a- hissəcik	a	$/\text{nüvə}^4_2\text{He}^{2+}/$	4	+2	0
b-hissəcik	b	nüvənin buraxdığı e-seli	0	-1	1/2
g-kvant	g	nüvənin elektromaqnit şüaları	0	0	1

\*) atom kütlə vahidi 1 a.k.v.=1.6605 10<sup>-27</sup>kq;  
 \*\*) elektron yükünün mütləq qiyməti e=1,602·10<sup>-19</sup> Kl

kiçilməsi artıq daha zəif, lakin uzun məsafələrdə təsir göstərən qüvvələrin meydana gəlməsinə səbəb olur. Bu təsir yüklü hissəciklər arasında baş verən elektromaqnit qarşılıqlı təsir qüvvələridir. Məhz belə təsir nəticəsində elektronlar ilə nüvələrin bağlanması baş verərək, atomların meydana gəlməsinə səbəb olmuşdur.

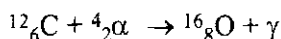
Kimyada böyük əhəmiyyət kəsb edən elementar hissəciklərin bəzi xassələri 1 saylı cədvəldə verilmişdir.

Bu elementar hissəciklərdən yüzdən artıq kimyəvi element (hal-hazırda 109 element kəşf olunmuş hesab edilir) əmələ gəlmişdir. Bu elementlərdən hər birinə onun nüvəsindəki protonların sayına bərabər olan  $Z$  atom sıra nömrəsi uyğundur. Elementlərin çoxunun izotopları (atom nömrəsi eyni, atom kütləsi isə fərqli) mövcuddur. İzotoplar biribirindən atom kütlələri  $A$  (proton+ neytron) yəni neytronların sayı ilə fərqlənirlər.  $A$  məfhumunu “nuklon ədədi” adlandırmaq daha düzgün olardı.

Müasir təsəvvürlərə əsasən, Böyük Partlayışdan artıq 2 saat sonra temperatur 0 dərəcədə aşağı düşmüşdür ki, materiya əsasən hidrogen (89%) atomları ilə helium (11%) atomlarından təşkil olunmuşdur. Elə bunun nəticəsi kimi də hidrogen və helium Kainatın ən çox yayılmış kimyəvi elementləridir. Lakin baş verən nüvə reaksiyalarının nəticəsi kimi geniş çeşiddə yeni kimyəvi elementlər də meydana gəlmişdir və bu da Kainat materiyasını bu dərəcədə zənginləşdirmişdi.

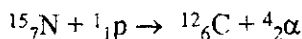
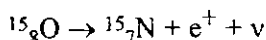
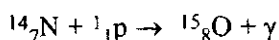
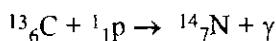
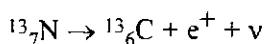
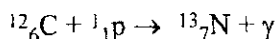
İlkin ulduzların meydana gəlməsi hidrogen və helium atomlarından təşkil olunmuş buludların cazibə qüvvələri altında kondensləşməsinin nəticəsidir. Cazibə qüvvələrinin təsiri altında bu buludların sıxılması onların daxili temperaturunun və sıxlığının atmasına və bunun nəticəsi kimi nüvələrin birləşməsinə səbəb olmuşdur. İlkin nüvə reaksiyaları müasir dövrdə beynəlxalq proqramlar çərçivəsində aparılan idarə olunan nüvə sintezləri ilə çox oxşardır.

Yüngül nüvələrin qarşılıqlı təsiri nəticəsində daha ağır elementlər alınaraq, enerjinin ayrılması prosesi baş verir.

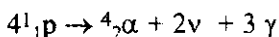


Yuxarıda göstərilən nüvə reaksiyası nəticəsində daha ağır element olan oksigen alınmış və 7,2 MeV miqdarında enerji ayrılmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, nüvə reaksiyaları zamanı ayrılan enerjinin miqdarı ( $10^9$  kC/mol) adi kimyəvi reaksiyalara ( $10^3$  kC/mol) nəzərən çox böyük olur. Nüvə reaksiyaları zamanı nuklid ( $Z + A$ )  ${}^A_Z E$  kimi ifadə edilir. Nüvə reaksiyalarının tənzimləməsində ilkin reagentlərin ayrı-ayrılıqda atom nömrələrinin və kütlə ədədlərinin cəmi reaksiya məhsullarının atom nömrələrinin və kütlə ədədlərinin cəminə bərabər ( $12 + 4 = 16$ ;  $6 + 2 = 8$ ) olmalıdır.

Atom nömrələri 26-ya qədər olan elementlər ulduzların daxilində sintez olunmuşdur. Belə elementlər nüvə yanma proseslərinin yeni nüvələrin birləşməsinin məhsuludurlar. Bu reaksiyaları adi kimyəvi yanma reaksiyaları ilə səhv salmaq olmaz. Ulduzlarda baş verən bəzi reaksiyaları göstərmək məqsədə uyğun olardı:



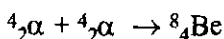
Bu dörd ardıcıl nüvə reaksiyasının nəticəsində dörd proton  ${}^1_1\text{p}$  yeni  ${}^1_1\text{H}$  hidrogen nüvələri birləşərək  $\alpha$ -hissəcik ( ${}^4_2\text{He}$ ) əmələ gətirir:



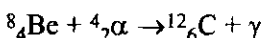
Belə reaksiyalar çox yüksək temperaturlarda ( $10^7$  K) və böyük sürətlə gedir. Adi kimyəvi reaksiyalar isə yüz min dəfələrlə daha kiçik

temperaturlarda baş verir. Beləliklə orta enerjiyə malik olan hissəciklərin toqquşması adi kimyəvi çevrilmələrə gətirib çıxarırsa, yüksək enerjili hissəciklərin toqquşması zamanı nüvə reaksiyaları üçün xarakter olan energetik baryerin dəf edilməsi mümkün olur.

Daha ağır elementlərin əmələ gəlməsi hidrogenin tam yanması baş verdikdən sonra mümkün olur. Bu zaman ulduz nüvəsinin sıxlığı artaraq  $10^8 \text{ kq} / \text{m}^3$  (suyun sıxlığından təxminən  $10^5$  dəfə çox), temperatur isə təxminən  $10^8 \text{ K}$  bərabər olur. Belə ekstremal şəraitdə heliumun "yanması" adı altında məlum olan proseslər mümkündür:



$\alpha$  - hissəciklərin toqquşması nəticəsində alınan berillium yenidən  $\alpha$  - hissəciklərlə toqquşur və  ${}^{12}_6\text{C}$  izotopuna çevrilir:

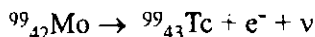
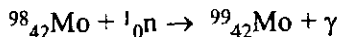


Məhz buna görə də ulduz təkamülünün mərhələsi kimi müəyyən edilən heliumun yanma prosesinin nəticəsində, müasir Kainatda  ${}^8_4\text{Be}$  miqdarı xeyli az olduğu halda,  ${}^{12}_6\text{C}$  geniş yayılmış elementlər sırasına daxil olur. Analoji səbəblərə görə də litium, bor az yayılmış elementlər sırasına aiddirlər. Belə bir fərziyyə var ki, onlar C, N, O-nin yüksək enerjili hissəciklərlə toqquşmaları zamanı baş verən nüvə parçalanması zamanı əmələ gəlirlər.

Kainatda dəmir və nikel kimi elementlərin geniş miqyasda yayılması, onların nüvələrinin yüksək davamlılığa malik olması ilə əlaqədardır. Davamlı nüvəyə malik olan dəmir və ona yaxın elementlərin əmələ gəlməsi enerjinin udulması ilə müşayiət olunur. Bu proseslər neytronun udulmasını daxil edirdi. Lakin ulduz təkamülünün ilkin mərhələlərində sərbəst neytronların meydana gəlmə prosesi hələ yox idi və onlar sonradan bir sıra reaksiyalar nəticəsində əmələ gəlmişdilər:



Sonradan yeni ulduzlarda intensiv neytron selinin təsiri altında, nüvələr tərəfindən neytronların udulması prosesləri gedir və beləliklə də daha ağır izotopların alınması baş verirdi. Daha sonra baş verən b-parçalanma prosesləri nəticəsində nuklidin atom kütləsi dəyişməz qalaraq, atom nömrəsi bir vahid artaraq yeni kimyəvi element əmələ gəlirdi:



Nüvə reaksiyalarının törəmə nuklidləri yenidən neytronlarla qarşılıqlı təsirdə olur və yeni daha ağır elementlərin əmələ gəlmə prosesi baş verirdi. Beləliklə neytron zəbti və sonradan b-parçalanma prosesi nəticəsində ağır elementlər əmələ gəlirdi.

Yuxarıda göstərilən proseslər nəticəsində meydana gəlmiş kimyəvi elementlər bizi əhatə edən materiyanın əsasını təşkil edir. Hal-hazırda kimyəvi element adlandırılan bir sıra maddələr, məsələn, kükürd, karbon, dəmir, mis, gümüş, qızıl, cıvə hələ antik dövrdən məlumdur. XIX əsrin əvvəllərində bu elementlər sırasına əvvəlcə əl-kimyəçilər sonradan isə klassik kimyaçılar tərəfindən yenidən 18 element əlavə olundu. Həmin dövrdə element üçün müasir dövrün tərifinə çox yaxın olan bir ümumiləşdirilmə verilmişdir: “Eyni atomlardan ibarət olan maddə - element adlandırılır. “Elementləri metal və qeyri-metallara bölmək qəbul alınmışdır. Metallar - bir qayda olaraq metallıq parıltısına, plastikliyə, elektrik və istilik keçiriciliyinə malik olan bərk maddələrdir. Qeyri- metallar sinfinə isə qaz, maye, elektrik keçiriciliyinə malik olmayan bərk maddələr aid edilir. Bu təsnifatın əsasında elementlərin kimyəvi xassələri durur:

- Metalların qeyri-metallarla qarşılıqlı təsiri zamanı əmələ gələn birləşmələr adətən bərk, yıxıcı olmayan birləşmələrdir (məs., natrium xlorid);

- Qeyri-metalların qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn birləşmələr, bir qayda olaraq, molekulyar xassələrə malik olan uçucu maddələrdir (məs., fosfor trixlorid);

- Metalların bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri və yaxud əridilməsi zamanı xəlitələr və ya intermetallik birləşmələr alınır və onlar metallara xas olan xassələrə malik olurlar.

Elementlərin daha təfərrüatlı təsnifatı 1869-cu ildə D.İ.Mendeleev tərəfindən verilmişdir. Hal-hazırda müəyyən səviyyədə təhsil almış hər bir insanın Mendeleevin verdiyi elementlərin Dövri Sistemi haqda məlumatı vardır. Mendeleev məlum olan elementləri atom kütlələrinin artması sırasında düzmüş və bununla əlaqədar olaraq müəyyən etmişdir ki, oxşar kimyəvi xassəli elementlər müəyyən ardıcılıqla təkrar olunur. Bu isə eyni tipli elementləri müəyyən qruplarda birləşdirməyə imkan verdi. Məsələn, elementlərin bəziləri üçün hidrogenli birləşmələrin formulları bəlli olduğundan, onlar iki qrupda toplanmışdır ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SnH}_4$ ;  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ). Bu elementlərin digər birləşmələri də formulların qrup oxşarlığına malik idilər ( $\text{CF}_4$  və  $\text{SiF}_4$ ;  $\text{NF}_3$  və  $\text{PF}_3$ ).

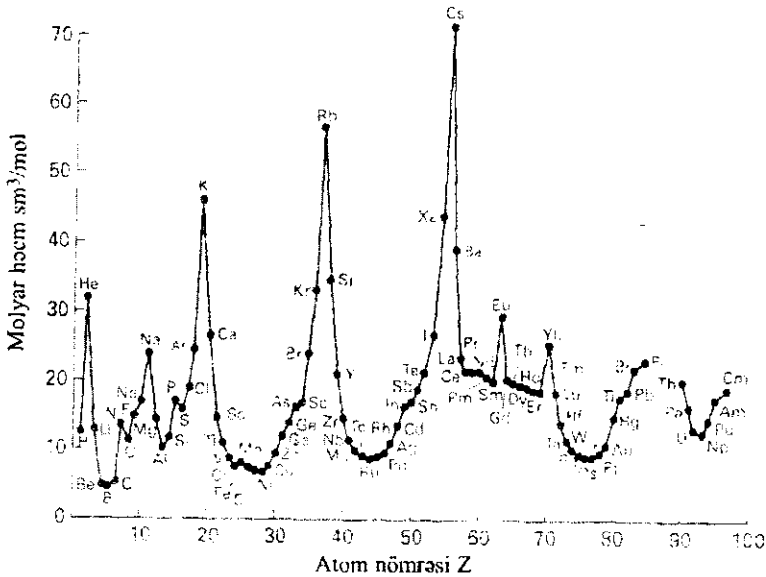
Mendeleev özünün təsnifatında elementlərin kimyəvi xassələrinə daha önəmli yer vermişdir. Həmin bövrədə alman alimi L. Meyer elementlərin fiziki xassələrini öyrənərkən, müəyyən etmişdir ki, onlar da elementlərin atom kütlələrinin artması sırasında dövrü olaraq təkrar olunur. 1.saylı şəkildə elementlərin molyar həcmnin (1 mol atomun həcmi) atom nömrəsindən asılılığının klassik misalı verilmişdir.

D.İ.Mendeleev, dövrü sistemdən elementlərin xassələri haqda məlumat vermək üçün, əyani bir vəsait kimi istifadə olunmasının mümkünlüyünü öz tədqiqatları ilə təsdiq etmişdir (boş qalmış xanələrdə yerləşəcək elementlərin kimyəvi və fiziki xassələri haqda əvvəlcədən mülahizələr yürütməklə). Dövrü sistemdən hal-hazırda da bu məqsədlə istifadə olunur.

Kimya fizika elmlərinin əldə etdiyi nailiyyətlər əsasında qeyd etmək lazımdır ki, dövrü sistemdə elementlərin atom kütlələrinin deyil atom nömrələrinin artması sırasında yerləşmişdir. Elementin atom nömrəsi onun nüvəsinin yükünü və elektronların sayını göstərir. Dövrü

sistemin üfqi sıraları dövr, şaquli sıraları isə qrup adlanır. Eyni qrup elementləri qohum elementlər adlandırılır. Dövrü sistemə daxil olan elementlər 4 bloka bölünüb s-, p-, d-, f-elementləri. Burada s- və p-blok elementləri əsas, d- və f-blok elementləri isə əlavə yarımqrup elementləri (keçid elementləri) sırasına aid edilir. Qeyd edək ki, hal-hazıra qədər qrupların nömrələnməsi üçün vahid sistem qəbul edilməmişdir. İstifadə olunan sistemlərdən biri -ənənəvidir, burada roma rəqəmləri ilə I -VIII (A və B) qruplar qeyd olunur, IUPAK təklif etdiyi sistemə görə s-, p-, d-, f-elementləri 1-18-ə qədər nömrələnməmiş qruplara yerləşdirilir.

Dərsləyin birinci hissəsində qeyri-metalların, ikinci hissəsində isə metalların sistemləşdirilmiş ümumi və fərdi xassələri ümumi kimyanın elmi nailiyyətlərinə əsaslanaraq təqdim edilmişdir.



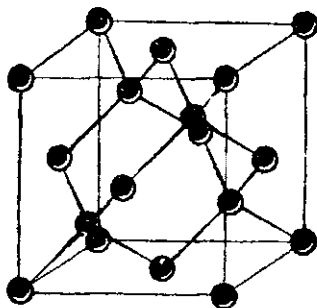
Şək. 1. Elementin molyar həcmnin atom nömrəsindən dövrü asılılığı

## QEYRİ-METALLARIN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI



Kimyəvi sistematikanın əsası olan elementlərin Dövri sistemi, elementlərin xüsusiyyətlərini nəzərə alaraq, bəsit maddələrin xassələrini müəyyən etmək üçün imkan yaradır. Məlum olduğu kimi, bütün bəsit maddələr şərti olaraq iki hissəyə - metallar və qeyri-metallara bölünür. Bu təsnifat, bəsit maddələrin fiziki və kimyəvi xassələrindəki fərqlərə əsaslanır.

Ümumiyyətlə bütün maddələrin xassələrindəki fərq, onların tərkibinə daxil olan elementlər arasındakı kimyəvi əlaqənin təbiətindən asılıdır. Elə buna görə də bəsit maddə şəklində mövcud olan metal və qeyri-metallar biri-birindən çox fərqlidirlər. Belə ki, qeyri-metallarda atomlar arasındakı qarşılıqlı təsir nəticəsində lokallaşmış elektron cütü hesabına qeyri-polyar kovalent əlaqə, metallarda isə delokallaşmış elektron qazı hesabına yaranan metal əlaqəsi mövcud olur. Bu əlaqələrin təbiətinin müxtəlifliyi metal və qeyri-metalların xassələrini müəyyən edir. Bəsit maddələrdə qeyri-metallıq xassələri kovalent əlaqələr hesabına formalaşır. Kovalent əlaqənin yaranması üçün qarşılıqlı təsirdə olan atomların valent elektronlarının miqdarı kifayət qədər çox olmalıdır. Dövri sistemdə IIIA və IVA qrupları arasında Sintl sərhədi adını daşıyan şaquli sərhəd çəkilərsə, ondan solda elektron çatışmamazlığı olan elementlər, sağda isə elektron artıqlığı ilə xarakterizə olunan elementlər yerləşmiş olar. Müasir nəzəriyyələrə əsasən, xüsusi davamlılığa malik olan kovalent əlaqənin yaranması üçün, nəcib qazlara xas olan, tam dolmuş oktet elektron konfigurasiyası  $ns^2np^6$  yaranmalıdır. Məhz bu da Dövri sistemdə Sintl sərhəddinin yerini müəyyənləşdirir. Kovalent əlaqə hesabına yaranan bəsit

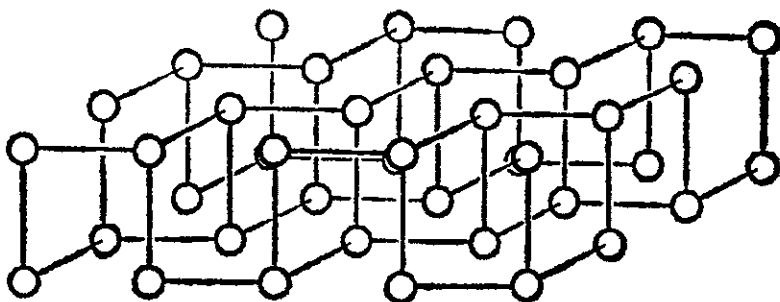


Şək. 2. Almazın quruluşu



maddələrin yəni qeyri-metalların əmələ gəlməsi üçün hər bir atomun s- və p-energetik səviyyələrində ən azı 4 elektron olmalıdır. Belə halda dörd kovalent əlaqənin ( $sp^3$  hibrid vəziyyəti) əmələ gəlməsi mümkün olur. Qeyd edilən hal, IVA qrup elementlərində özünü göstərir və karbon, silisium, germanium,  $\alpha$ -qalay k.ə.=4 olan, almaz tipli kristal qəfəsi əmələ gətirir (şək.2).

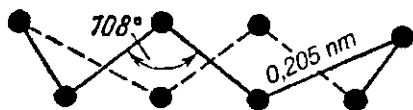
Valent elektronlarının sayı beşə bərabər olan VA qrup elementləri üçün oktetin tamamlanmasına üç elektron çatmır. Ona görə də bu elementlər tərəfdaşları ilə yalnız üç kovalent əlaqə (k.ə.3) əmələ gətirə bilirlər. Bu zaman əmələ gələn bəsit maddələr laylı quruluşa malik olur və hər bir lay daxilində atomlar arası məsafə, müxtəlif laylarda yerləşən atomlar arası məsafələrə nisbətən kiçikdir. Belə bəsit maddələrə misal olaraq qara fosforu, arseni, stibiumu göstərmək olar (şək.3).



Şək. 3. Qara fosforun quruluşu

Yuxarıda göstərilən qanuna uyğunluqlara əsasən Yum-Rozeri kristallokimyəvi qayda verilmişdir. Bu qaydaya görə, Sintl sərhəddinin sağ tərəfində yerləşən elementlərin əmələ gətirdiyi bəsit maddələrin kristal qəfəslərində koordinasiya ədədi ( $8 - N$ ) bərabərdir və burada  $N$ , Dövri sistemdə elementin yerləşdiyi qrupun nömrəsini göstərir. Məsələn VIA qrup elementləri üçün ( $S, Se, Te$ ) oktetin tamamlanmasına iki elektron çatmır, ona görə də onların əmələ gətirdiyi bəsit maddələrin kristal quruluşunda quruluş vahidləri, k.ə 2-yə bərabər olan xətti və ya qapalı ziqzaqvari zəncirlərdir. Bu zəncirlər bir-biri ilə zəif Van-der-Vaals qüvvələri ilə bağlanır. VA qrupu ilə analogi olaraq, VIA

qrup elementlərinin də əmələ gətirdiyi bəsit maddələrdə zəncir daxilində atomlar arası məsafə, qonşu zəncirlərdə atomlar arası məsafəyə nisbətən çox kiçik olur (şək. 4).

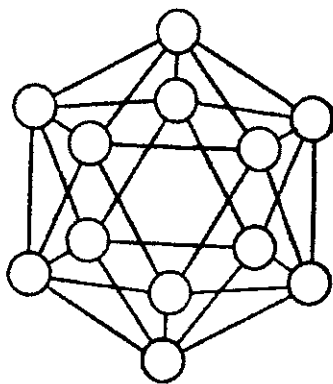


Şək. 4. S<sub>8</sub> molekulunun quruluşu

Yum-Rozeri qaydasına görə VIIA qrup elementlərinin əmələ gətirdiyi bəsit maddələrdə k.ə.=1, ona görə də hər atomun yalnız bir qonşusu ola bilər (Hal<sub>2</sub>). Doğrudan da bütün halogenlər molekulyar kristal qəfəsi əmələ gətirirlər. Bu kristal qəfəsinin düyün nöqtələrində Hal<sub>2</sub> molekulaları yerləşir və molekulda qonşu atomlar arasındakı məsafə (0,202 nm), molekul arası məsafədən (0,334 nm) çox-çox kiçik olur.

Ən nəhayət, VIIIA qrup elementlərinə Yum-Rozeri qaydası tətbiq edildikdə məlum olur ki, bu elementlər üçün koordinasiya ədədi sıfıra bərabərdir. Doğrudan da nəcib qazların kristal qəfəsləri bir-biri ilə zəif Van-der-Vaals qüvvələri ilə bağlanan bir atomlu molekulardan ibarətdir.

Yum-Rozeri qaydasından kənara çıxmalar da vardır. Belə ki, Sintl sərhəddindən sol tərəfdə yerləşən bor, elektron çatışmamazlığı ilə xarakterizə olunmasına baxmayaraq, bəsit maddə şəklində qeyri-metaldır. Borun 2p-kaynosimmetrik orbitala malik olması nəticəsində, onun ionlaşma potensialı və elektromənfililiyi yüksəkdir. Elə bu səbəbdən də borda bütün kristal boyu elektronların umümləşdirilməsi çətinləşir. Lakin borda olan elektron çatışmamazlığı özünü kristal qəfəsinin quruluşunda aydın göstərir. Belə ki, bu qəfəsin düyün nöqtələrində 12 bor atomundan təşkil olunmuş iyirmüüzlü klaster tipli ikosaedrlər yerləşir və bu elementlərin valent elektronları quruluş vahidində atomlar arasında lokallaşmış olur (şək.5).



Şək. 5. Borun kristal quruluşunun elementi olan ikosaedr

Beləliklə, aydın görünür ki, Sintl sərhəddi də elementləri metal və qeyri-metallara bölmür. Bu bölgü dioqanal üzrə B-Al, Si-Ge, As-Sb, Te-Po elementləri arasından keçir və Dövri sistemin 18 və 32 xanəli cədvəlində daha aydın görünür. Lakin elementlərin metal və qeyri-metallara bölgüsü nisbi xarakter daşıyır. Amfoter xassəli elementlər metal və qeyri-metallar arasında özünü keçid kimi göstərir və dioqanal sərhəd ətrafında qruplaşır.

**Təbiətdə yayılması.** Qeyri metallar təbiətdə həm sərbəst, həm də birləşmələr şəklində yayılmışdır.

Dövri sistemin ilk elementi olan hidrogen, kosmosun ən yayılmış elementidir. Hidrogenə həm sərbəst və həm də birləşmələr şəklində rast gəlinir. O, suyun, üzvi mənşəli birləşmələrin, bütün canlı orqanizmlərin, gilin əsas tərkib hissəsidir.

Fəal qeyri-metallar olan halogenlər yalnız birləşmələr, əsasən də qələvi metallarla əmələ gətirdikləri binar birləşmələr şəklində təbiətdə rast gəlinirlər. Oksigen və kükürd aktiv mineral əmələ gətirən elementlər olub, keçid metalları ilə binar birləşmələr əmələ gətirirlər. Bundan başqa oksigen külli miqdarda silikat və alümosilikat, kükürd isə sulfatlar şəklində təbiətdə rast gəlir. Hər iki element - həm oksigen və həm də kükürd yüksək fəallığına baxmayaraq, sərbəst halda da ( $O_2$ ,  $O_3$ , S) mövcuddurlar. Bu isə təbiətdə baş verən törəmə proseslərin (fotosintez, vulkan püskürmələri və s.) nəticəsidir. Azot təbiətdə əsasən sərbəst halda yayılmışdır. Azot molekulunun xüsusi davamlılığa malik olması, onun atmosferin ən böyük tərkib hissəsi kimi mövcudluğunu əsaslandırır. Lakin ona, təbiətdə şoralar (nitratlar) şəklində də rast gəlinir. Fosfor - fosfat minerallarının tərkibinə daxil olur. Karbon həm üzvi və həm də mineral mənşəli formalarda mövcuddur. Bundan başqa o, sərbəst şəkildə - almaz və qrafit kimi rast gəlir. Silisium litosferanın yəni yer qabığının əsas elementidir. O, çoxsaylı silikat və alümosilikat minerallarının əsas tərkib hissəsidir.

Nəcib qazlara təbiətdə yalnız sərbəst halda, əsasən də atmosferdə rast gəlinir.

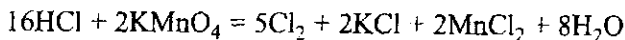
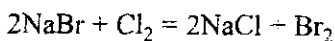
**Alınma üsulları.** Ümumiyyətlə hər hansı bir maddənin alınması üçün üsul seçdikdə ilk növbədə həmin üsulun iqtisadi cəhətdən səmərəli olması hər tərəfli əsaslandırılmalıdır.

Təbiətdə sərbəst şəkildə rast gəlin bəsit maddələri adətən fiziki üsulların köməyi ilə qarışıqlardan ayırırlar. Məsələn, maye havanın fraksiyalı distilləsi zamanı  $N_2$ ,  $O_2$  və nəcib qazlar biri-birindən asanlıqla ayrılır.

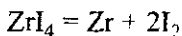
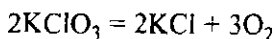
Qeyri-metallar təbii birləşmələrində həm oksidləşmiş və həm də reduksiya olunmuş şəkildə rast gəlinir. Aktiv qeyri-metallar, yəni halogenlər, oksigen, xalkogenlər (kükürd sulfatlarda oksidləşmiş şəkildədir) yalnız reduksiya olunmuş vəziyyətdə, hidrogen, azot, fosfor, karbon, silisium, bor oksidləşmiş halda (su, nitratlar, fosfatlar, karbonatlar, silikatlar, boratlar) təbii birləşmələrin tərkibinə daxil olur.

Məhz buna görə də, təbii birləşmələrdən bəsit maddələrin alınması mütləq oksidləşmə-reduksiya prosesidir. Bəsit maddələrin, o cümlədən də qeyri-metalların oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları ilə alınması birləşmələrin kimyəvi, elektrokimyəvi və termiki parçalanma üsulları ilə həyata keçirilir.

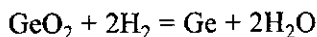
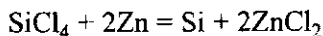
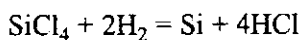
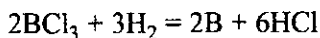
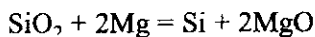
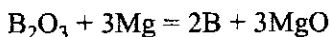
Yüksək elektromənfiliyyə malik olan elementlərin əmələ gətirdiyi bəsit maddələri almaq üçün, birləşmələrin kimyəvi oksidləşməsindən istifadə edirlər:



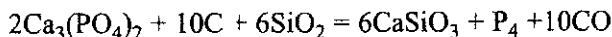
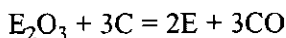
Molekula daxili oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tətbiqi ilə də bir sıra qeyri-metalları almaq mümkündür:



Təbii birləşmələrin tərkibinə oksidləşmiş halda daxil olan, nisbətən az aktiv qeyri-metallar (B, Si, Ge, P, As), reduksiyaediciyələrin təsiri ilə alınır:

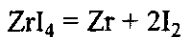
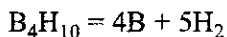
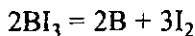
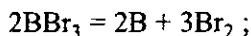
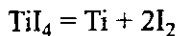
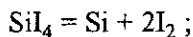


Azot və fosfordan başqa digər pniktogenləri, onların oksidlərinin, fosforu isə fosforitin karbotermik üsul ilə reduksiyasından alırlar:



Sənaye miqyasında flüor, xlor və oksigen elektrokimyəvi (anod) oksidləşmə üsulu ilə alınır. Bunun üçün flüoridlərin ərintisi, xloridlərin məhlulları və ərintiləri, sudan istifadə edilir.

Bəsit maddələrin alınma üsullarından biri də termiki parçalanma - pirolizdir. Bu üsul ilə metal və qeyri-metalları eyni zamanda almaq mümkün olur:



Bu üsulun müsbət cəhəti - piroliz prosesləri nəticəsində yüksək təmizliyə malik maddələrin alınmasının mümkünlüyüdür. Məhz buna görə də onlar müasir texnoloji proseslərdə geniş istifadə edirlər.

**Fiziki xassələri.** Bəsit maddələrin xassələri - sıxlığı, ərimə və qaynama temperaturu, özlüklüyü, elektrik keçiriciliyi və s., onların quruluşundan və kimyəvi əlaqənin təbiətindən asılı olaraq dəyişir.

Adi şəraitdə qeyri-metallar bəsit maddə kimi müxtəlif aqreqat halında mövcud olurlar:

- qaz  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ , He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
- maye  $Br_2$
- bərk B, C, Si, P, As, S, Se, Te,  $I_2$ , At

Ümumiyyətlə qaz və maye aqreqat halında olan bütün maddələr diamagnet xassələrə malik olurlar. Bu baxımdan oksigen müstəsnalıq təşkil edir. Onun ikiatomlu molekulunun paramagnet xassələri MO üsulu ilə izah edilir. Bərk halda qeyri-metalların kristal qəfəsində əsas rol kovalent əlaqəyə malik olduğundan, spin paramagnetizminin imkanları çox cüzdür və buna görə də onlar əsasən diamagnetikdirlər.

Qeyri-metallar bərk halda kövrək olub, istilik və elektriki pis keçirirlər. Onların elektriki və istiliyi pis keçirməsi, onların kristallarında sərbəst elektronların cüzi miqdarda olması ilə əlaqədardır. Buna görə də qeyri-metallar dielektrik və ya yarı keçirici xassəlidirlər. Az miqdarda olsa da onların istilik keçiriciliyinə malik olması, kristal qəfəsinin rəqsi hərəkəti ilə müəyyən edilir.

**Kimyəvi xassələri.** Hər hansı bir kimyəvi qarşılıqlı təsir atom və ya molekul səviyyəsində baş verdiyindən, bəsit maddələrin kimyəvi xassələri atom və ya molekulların xüsusiyyətləri ilə müəyyən olunur. Bununla bərabər, real olaraq, bərk kristal maddələrin kimyəvi fəallığı onların toxunma səthinin ölçülərindən, kristal quruluşundan və s. makroskopik faktorlardan da asılıdır. Eyni zamanda bəsit maddələrin

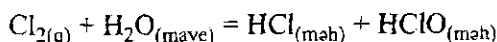
fəallığı onların allotropik şəkildəyişmələri ilə də müəyyən edilir. Məsələn, ağ, qırmızı və qara fosfor aktivliyinə görə biri-birindən çox fərqlənir.

Bütün bunları nəzərə alaraq qeyd etmək lazımdır ki, bəsit maddələrin kimyəvi xassələri, onların atom, molekul və kristal formalarının bütün xüsusiyyətlər toplusunun vəhdəti ilə müəyyən edilir.

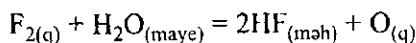
Qeyri metallar öz aralarında və metallarla kimyəvi reaksiyalara daxil olaraq, binar birləşmələr əmələ gətirirlər. Belə birləşmələrə oksidlər, halogenidlər, hidridlər, xalkogenidlər, pniktogenidlər, karbidlər, silisidlər, boridlər və bir sıra başqa birləşmələr aiddirlər.

Kimyəvi reaksiyaların böyük hissəsi sulu məhlulda getdiyindən bəsit maddələrin suya və sulu məhlullara münasibətini öyrənmək vacibdir. Su, kimyəvi xassələrinə görə həm oksidləşdirici və həm də reduksiyaediciyədir.

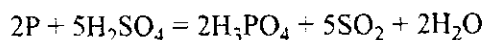
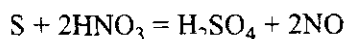
Yüksək elektromənfiliyə malik olan elementlərin əmələ gətirdiyi bəsit maddələrin ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  və s.) su ilə qarşılıqlı təsiri zamanı disproporsionlaşma reaksiyaları gedir:



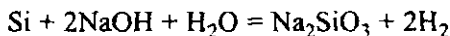
Flüor və suyun qarşılıqlı təsiri oksigenin ayrılması ilə başa çatır. Bu zaman su reduksiyaedici kimi çıxış edir:



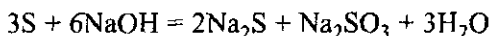
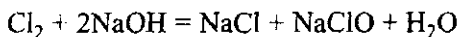
Qeyri-metallar oksidləşdirici olmayan duru turşularla reaksiyaya girmədikləri halda, oksidləşdirici turşuların məhlulları ilə reaksiyaya daxil olurlar. Qatı nitrat və sulfat turşuları ilə qeyri-metalların qarşılıqlı təsiri nəticəsində oksigenli turşular əmələ gəlir:



Qeyri-metallar qələvi məhlulları ilə reaksiyaya daxil olaraq, duz əmələ gətirirlər. Qeyri-metalların fəallıq səviyyəsindən asılı olaraq, bu reaksiyalar ya bəsit maddələrin oksidləşməsi və hidrogenin ayrılması ilə nəticələnir:



və yaxud da disproporsionlaşma hesabına gedir:



Hal-hazırda texnikanın inkişafını nəzərə alsaq metal və qeyri-metalları ekstremal şəraitdə biri-birinə xassəcə yaxınlaşdırmaq olar. Məsələn, tipik qeyri-metal olan hidrogen ifrat yüksək təzyiq altında özünü metal kimi aparır. Tipik metal olan natrium isə ifrat yüksək temperaturlarda qaza bənzər  $\text{Na}_2$  molekulu əmələ gətirir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, metal və qeyri metallar arasında kəskin sərhəd qoymaq heç də düzgün deyil və bu sərhədlər şərti xarakter daşıyır.





Dövri sistemin ilk elementi olan hidrogen, ən sadə elektron quruluşuna ( $1s^1$ ) malikdir. Bu element iki elementar hissəcik olan proton və elektrondan ibarətdir və bunlar arasında yalnız cazibə qüvvəsi mövcuddur. Hidrogenin elektron quruluşunun sadəliyi heç də onun kimyasının sadəliyi demək deyil. Əksinə, onun kimyası digər elementlərdən fərqlənir. Hidrogeni başqa elementlərdən fərqləndirən əsas xüsusiyyət (helium müəsna olaraq) onun valent elektronun bilavasitə nüvənin təsir sferasında olmasıdır. Müsbət yüklü hidrogen ionu  $H^+$ , elementar hissəcik olan protondan ibarətdir.

Formal olaraq s-elementlərinə aid olan hidrogen, IA qrupunun tipik elementlərinin (Li, Na) tip analoqudur. Onun üçün IA qrup elementləri kimi +1 oksidləşmə dərəcəsi xarakterdir. Hidrogen tipik reduksiyaedicilər sırasına daxildir. Qeyd etmək lazımdır ki, kation halında ( $H^+$ ) hidrogenin analoqu yoxdur. Hidrogen atomunun yeganə elektronu kaynosimmetrikdir, məhz buna görə də o, nüvə ilə çox sıx əlaqədədir. Hidrogenin ionlaşma enerjisi 13,6 eV (1317 kC) bərabərdir.

Digər tərəfdən hidrogendə halogenlərdə olduğu kimi, sonradan gələn təsirsiz qazın elektron quruluşuna çatmaq üçün bir elektron çatmır. Bu səbəbdən də hidrogen, halogenlər kimi oksidləşdirici olaraq -1 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Özünün aqreqat halına,  $H_2$  tipli ikiatomlu molekul əmələ gətirmə xassələrinə görə də hidrogen halogenlərə çox oxşayır. Eyni zamanda hidrogenin MO, halogenlərin molekulyar orbitalından təməmilə fərqləndiyi halda, o, qələvi metalların buxar halında mövcud olan  $Me_2$  tipli molekullarının MO ilə çox oxşardır.

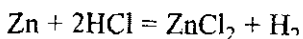
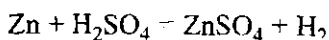
Beləliklə, digər elementlərdən fərqli olaraq, hidrogen atomunun əsil element analoqları yoxdur, və bu səbəbdən o, dövri sistemdə xüsusi mövqeyə malikdir. Hidrogenin xüsusi mövqeyi onun xassələrinin ayrıca olaraq öyrənilməsini labüd edir.

Hidrogen yunanca "sudağuran" deməkdir. Onun üç təbii izotopu məlumdur - protium  ${}^1\text{H}(p+e)$  - 99,984%, deuterium  ${}^2\text{H}(p+n+e)$  (D) - 0,16%, tritium  ${}^3\text{H}(p+2n+e)$  (T) -  $10^{-10}\%$ . Tritium radioaktiv element olub, yarımparçalanma dövrü  $T_{1/2} = 12,26$  ildir.

**Təbii ehtiyatları.** Hidrogen kainatın ən yayılmış elementidir. O, günəş, ulduz və başqa kosmik cisimlərin əsas tərkib hissəsini təşkil edir. Yer kürəsində hidrogenin kütlə payı ilə miqdarı 1% , atom payı ilə isə 95%-dir. Hidrogen , atmosferin yuxarı qatlarında atomar, yer qabığında isə su şəklində rast gəlinir. Vulkan və təbii qazların tərkibinə də az miqdarda hidrogen daxil olur. Üzvi maddələrin əsas tərkib hissəsi olan hidrogen, canlı orqanizmlərin və onların çevrilmə məhsulu olan neft. daş kömür və təbii qazların tərkibinə daxil olur.

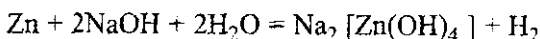
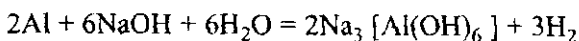
**Alınma üsulları.** Laboratoriyada hidrogen aşağıdakı üsullar ilə alınır.

Kipp aparatında xlorid və ya duru sulfat turşuları ilə sinkin qarşılıqlı təsirindən. Sinkin tərkibinə az miqdarda As daxil olduğundan bu zaman alınan hidrogenin tərkibinə  $\text{AsH}_3$  də daxil olur.  $\text{AsH}_3$  çox zəhərli maddədir və buna görə də reaksiyanın aparılması müddətində ehtiyatlı olmaq vacibdir.

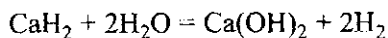
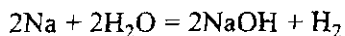


Təmiz hidrogen almaq üçün KOH məhlulunu elektroliz edirlər. Bu zaman katod zonasında hidrogen ayrılır.

Amfoter metallarla qələvi məhlullarının qarşılıqlı təsirindən də hidrogen almaq mümkündür:



Qələvi, qələvi-torpaq elementlərinin və onların hidridlərinin su ilə qarşılıqlı təsiri zamanı da hidrogen alınır:

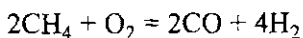


Sənayedə hidrogeni əsasən təbii qazdan, yanacaqın qaz məhsullarından və koks qazından alırlar. İstehsal prosesinin əsasında karbohidrogenlər və dəm qazının su buxarı ilə katalitik qarşılıqlı təsiri durur. Bu üsullar konversiya üsulları adlanır. Katalizator kimi  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  və s. ilə aşqarlanmış  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tətbiq edilir.



Son reaksiyada əmələ gələn karbon qazını ayırmaq üçün qaz qarışığı təzyiqlə su, sonra isə qələvi məhlulu ilə yuyulur və beləliklə təmiz  $\text{H}_2$  alınır. Proses üçün tələb olunan CO mənbəyi, su və ya generator qazıdır.

Hidrogen eyni zamanda karbohidrogenlərin oksigen çatışmazlığı şəraitində yanmasından da alınır.

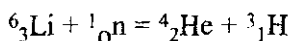


Yüksək təmizlikli  $\text{H}_2$ , suyun (30%-li KOH iştirakı ilə) elektrolizindən alınır.

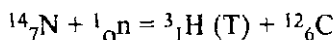
**Fiziki xassələri.** Adi şəraitdə elementar hidrogen üçün davamlı olan forma hidrogen molekuludur  $\text{H}_2$  - dihidrogen. Bu molekulda kimyəvi əlaqə yüksək entalpiyaya (436 kC mol) və kiçik uzunluğa (0,074 nm) malikdir. Hidrogendə elektronların sayı az olduğundan, molekullar arasındakı təsir qüvvələri zəifdir və ona görə də hidrogenin

atmosfer təzyiqində ərimə temperaturu  $-259^{\circ}\text{C}$ , qaynama temperaturu isə  $-253^{\circ}\text{C}$ -dir. Hidrogen rəngsiz, iysiz qazdır. Digər qazlara nisbətən suda az həll olur ( $0^{\circ}\text{C}$  temperaturda 1 həcm suda 0,02 həcm  $\text{H}_2$ ). Bərk hidrogenin sıxlığı  $\rho = 0,08 \text{ q/sm}^3$ -dir. Hidrogen, yüngül, asan difuziya edən, yaxşı istilik keçirən qazdır. Təbii hidrogenin tərkibində 0,02% deyterium vardır. Ağır su ( $\text{D}_2\text{O}$ ) suyun elektrolizindən alınır. Hal-hazırda, deyteriumu almaq üçün hidrogenin rektifikasiyası metodundan istifadə edirlər.

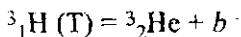
Tritiumu, litiuma neytronlarla təsir etməklə alırlar



Təbiətdə tritium atmosferin yuxarı qatlarında nüvə reaksiyaları nəticəsində alınır



Tritium radioaktiv parçalanmaya məruz qalır



Başqa elementlərin izotoplarından fərqli olaraq hidrogenin izotoplarının kütlələri arasındakı fərq (uyğun olaraq 2 və 3 dəfə) çox böyükdür, bu isə onların xassələrindəki müxtəlifliyi labüd edir. Hidrogen izotoplarının xassələrindəki bu fərq, onlardan kimyəvi reaksiyaların mexanizmini spektroskopik üsullarla öyrənməkdə nişanlanmış atomlar kimi istifadə üçün imkanlar yaradır.

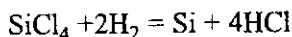
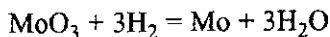
Nüvə spinlərinin orientasiyasına görə hidrogen molekulunun iki növ xüsusi şəkildəyişməsi mövcuddur:

- nüvə spinləri paralel (eyni istiqamətdə) olan orto-hidrogen ( $o\text{-H}_2$ )  
( $t_{\text{ər}} -259,2^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{qay}} -252,76^{\circ}\text{C}$ )
- nüvə spinləri antiparalel (əks istiqamətdə) olan para-hidrogen ( $p\text{-H}_2$ )  
( $t_{\text{ər}} -252,32^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{qay}} -252,89^{\circ}\text{C}$ ).

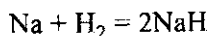
Orto- və para hidrogen molekullarının enerjisi eyni olmadığından, onlar müxtəlif xassələrə malikdirlər.

Bərk halda hidrogen heksoqonal molekulyar kristal qəfəyə malikdir. Hidrogen molekulu yüksək dissosiasiya enerjisinə malik olduğundan (435kC/mol), yalnız 2000°C-dən yuxarı temperaturalarda nəzərə çarpacaq dərəcədə dissosiasiya edir. Kvant-mexaniki hesablamalara görə, yüksək təzyiqdə hidrogen metallaşmalıdır. Bu zaman molekulyar hidrogen atomar hala keçməli və atom kristal qəfəsi əmələ gətirməlidir. Əmələ gəlmiş kristal qəfəsinin düyünlərində protonlar yerləşməli və alınmış sistem metal keçiriciliyinə malik olmalıdır. Metallik hidrogenin Yupiterin qabığında olması haqda fərziyyələr irəli sürülmüşdür.

**Kimyəvi xassələri.** Hidrogen, elektron quruluşunun xüsusiyyətləri ilə əlaqədar olaraq həm reduksiyaedici və həm də oksidləşdirici xassələr göstərir. Adi şəraitdə molekulunun davamlılığı ilə əlaqədar olaraq, o, az aktiv olub, yalnız flüor ilə reaksiyaya daxil olur. Qızdırıldıqda isə, hidrogen, demək olar ki, qeyri-metalların hamısı ilə reaksiyaya daxil olaraq, kimyəvi birləşmələr əmələ gətirir. Hidrogenin reduksiyaedici xassələri bir sıra bəsit maddələrin, onların oksid və halogenidlərindən alınmasında geniş tətbiq edilir



Oksidləşdirici kimi, hidrogen fəal metallarla qarşılıqlı təsirdə olur və hidridlər əmələ gətirir



Məlumdur ki, hidrogenin alındığı anda reaksiyaya girmə qabiliyi daha yüksəkdir. Bu halda reaksiyaya hidrogen molekulu deyil, atomar hidrogen daxil olur. Artıq otaq temperaturunda atomar hidrogen ka-

lium permanqanat məhlulunu rəngsizləşdirir, oksigen və bir sıra metal və qeyri-metallar (N, P, As, S, Si və s.) ilə reaksiyaya daxil olur. Atomar hidrogen, molekulyar hidrogenin termiki dissosiasiyasından, kimyəvi qarşılıqlı təsir, elektrik boşalması, ultrabənövşəyi şüalanma nəticəsində alınə bilər. Atomar hidrogen, xüsusənə alınma anında çox fəaldır. Aşağı təzyiqlərdə qaz halında hidrogəndən yüksək gərginlikli elektrik boşalması keçdikdə, hidrogen molekulları dissosiasiyaya uğrayır, ionlaşır və rekombinasiya edərək plazmaya çevrilir. Plazmanın spektroskopik analizi onun tərkibində  $H$ ,  $H^+$ ,  $H_2^+$  və  $H_3^+$  hissəciklərinin müəyyən oluna biləcək miqdarlarının mövcudluğunu sübut edir. Sərbəst hidrogen kationu yəni proton üçün yük/radius nisbəti çox böyük olduğundan o, qüvvətli Lyuis turşusudur və buna görə də  $H^+$  qaz fazada başqa molekul və atomlarla asanlıqla birləşir. Belə ki, proton He ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq  $HeH^+$  hissəciyini əmələ gətirir. Kondensləşmiş fazada  $H^+$  həmişə Lyuis əsası ilə tarazlıqda olub, bir Lyuis əsasından digərinə keçmək qabiliyyətinə malik olur.  $H_2^+$  və  $H_3^+$  kationları qaz fazasında ani olaraq mövcud olur, məhlulda isə onlar məlum deyillər.  $H_3^+$  kationu Uran, Yupiter, Saturnun atmosferində və ulduzlararası boşluqlarda müəyyən edilmişdir. Spektroskopik dəfəllərə əsasən  $H_3^+(q)$  bərabərtərəfli üçbucaq formasına malikdir və bu ionda üçmərkəzli iki elektronlu rabitə növü mövcuddur.

Reaksiyaya daxil olduğu elementin təbiətindən asılı olaraq, hidrogen atomu birləşmələrdə müsbət (+1) və mənfi (-1) polyarlaşa bilər.

$H^+$  birləşmələri - LiH, NaH,  $CaH_2$ ,  $BeH_2$ ,  $MgH_2$ ,  $AlH_3$  və s.

$H^-$  birləşmələri -  $H_2O$ , HF, HCl, HBr, HI,  $H_2S$ ,  $H_2Se$  və s.

$H^-$  və  $H^+$  birləşmələri arasında, aralıq mövqə tutan birləşmələr də mövcuddur. Bu birləşmələri şəraitdən asılı olaraq həm  $H^-$ -in və həm də  $H^+$ -in törəmələri kimi nəzərdən keçirmək olar.

Oksidləşdirici rolunda hidrogen özünü halogen kimi apararaq, hidridlər əmələ gətirir. Qeyd etmək lazımdır ki,  $H_2$  molekulundan  $H^-$  ionunun əmələ gəlməsi endotermik prosesdir ( $H^0_{298} = +150,5 \text{ kC/mol}$ ).

$$\frac{1}{2}H_{2(q)} = H_{(q)}, H^0_{298} = 217,4 \text{ kC}$$

$$H_{(q)} + e = H^-_{(q)}, H^0_{298} = -66,9 \text{ kC}$$

$$\frac{1}{2}H_{2(q)} + e = H^-_{(q)}, H^0_{298} = 150,5 \text{ kC}$$

Buradan aydın görünür ki oksidləşdirici xassələrinə görə hidrogen, halogenlərdən xeyli zəifdir. Elə bu səbəbdən də qələvi və qələvi-torpaq metallarının hidridlərində əlaqənin polyarlığı daha zəifdir. Litium hidrid az polyar maddədir.

Hidrogenin əmələ gətirdiyi binar birləşmələri aşağıdakı kimi də təsnif etmək olar:

1) Molekulyar quruluşlu birləşmələr - element və hidrogen arasında yaranmış cütlüklər fərdi diskret molekullar şəklində mövcud olur. Belə birləşmələrə p-elementlərinin hidridlərini ( $B_2H_6$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $HF$  və s.) misal göstərmək olar.

2) İon və ya duzabənzər hidridlər - NEM görə biri-birindən kəskin fərqlənən elementlər arasında yaranan bu cütlüklər uçucu olmayan, elektrik cərəyanını keçirməyən kristal quruluşlu bərk maddələrdir. Belə birləşmələrə s-elementlərinin hidridlərini ( $NaH$ ,  $LiH$ ,  $CaH_2$  və s.) misal göstərmək olar.

3) Metalabənzər hidridlər - qeyri-stexiometrik tərkibli, elektrik cərəyanını keçirən bərk maddələrdir. Belə birləşmələr sırasına d- və f-elementlərinin hidridləri ( $VH$ ,  $TiH_{1,607-2,00}$  və s.) aid edilir.

6 sayılı şəkildə s-, p-, d-elementlərinin əmələ gətirdiyi binar birləşmələrin elementlərin dövrü sistemi əsasında təsnifatı verilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, bəzi keçid elementləri, məsələn  $Fe$ ,  $Ru$  binar hidridlər əmələ gətirmədiyi halda, onların liqand kimi hidrid ionu saxlayan kompleks birləşmələri mövcuddur.

**Hidrogenin molekulyar quruluşlu binar birləşmələri.** Bu tip birləşmələrin hidrogenlə IIIA - VIIA (13-17) qrup elementləri ( $B_2H_6$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $HF$  və s.) arasında yaranması daha xarakterdir. Onların nomenklaturası elementin adının sonuna -an şəkilçisi əlavə etməklə alınır:

Şek 6. Hidrojenin binar birleşmelerinin tesnifi

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	
1	Li	Be											B	C	N	O	F	He
2	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ne
3	K	Ca						Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
4	Rb	Sr						Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Kr
5	Cs	Ba						Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	Xe
6																		At
																		Rn

ion

metabenzar

amfoter

molekulyar

namajuml



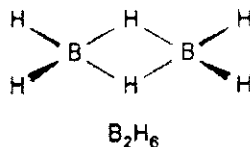
$\text{PH}_3$  - fosfan (fosfin)  $\text{H}_2\text{S}$  - sulfan (hidrogen sulfid)

$\text{NH}_3$  - azan (ammoniyak)  $\text{H}_2\text{O}$  - oksidan (su) və s.

Lakin son zamanlara qədər bəzi ənənəvi adlardan geniş istifadə edilir. Hidrogenin molekulyar quruluşlu binar birləşmələrini öz növbəsində yenə də üç qrupa bölmək məqsədə uyğun olardı:

1) Mərkəzi atomun bütün valent elektronlarının kimyəvi əlaqə yaratmaqda iştirakı təmin olunanlar:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  və s. Bu molekullar üçün iki mərkəzli iki elektronlu əlaqələrin mövcudluğu xarakterdir və burada mərkəzi atomun sərbəst elektron cütü yoxdur.

2) Elektron çatışmamazlığı ilə xarakterizə edilən birləşmələr. Bu halda molekulun Lyuis quruluşunu yazmaq üçün elektronların sayı kifayət etmir. Məsələn, diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) üçün Lyuis quruluşunu yazmağa ən azı 14 valent elektronu tələb olunur ki, 8 atom bir yerdə birləşmiş olsun. Lakin  $\text{B}_2\text{H}_6$  molekulunda cəmi 12 valent elektronu vardır. Bu molekulun quruluşu körpücük tipli B - H - B əlaqələrinin mövcüdlüyü ilə izah edilir. Hidrogen burada bor atomları arasında körpücük rolunu oynayaraq, iki elektronlu üç mərkəzli əlaqənin köməyi ilə üç atomu birləşdirir. Bu tipli birləşmələrə eyni zamanda Be, Mg və Al polimer hidridlərini ( $\text{AlH}_3$ )<sub>n</sub>, ( $\text{BeH}_2$ )<sub>n</sub> də aid etmək olar.



Elektron çatışmamazlığı ilə əsasən alüminium və borun hidrogenli birləşmələri xarakterizə edilir.

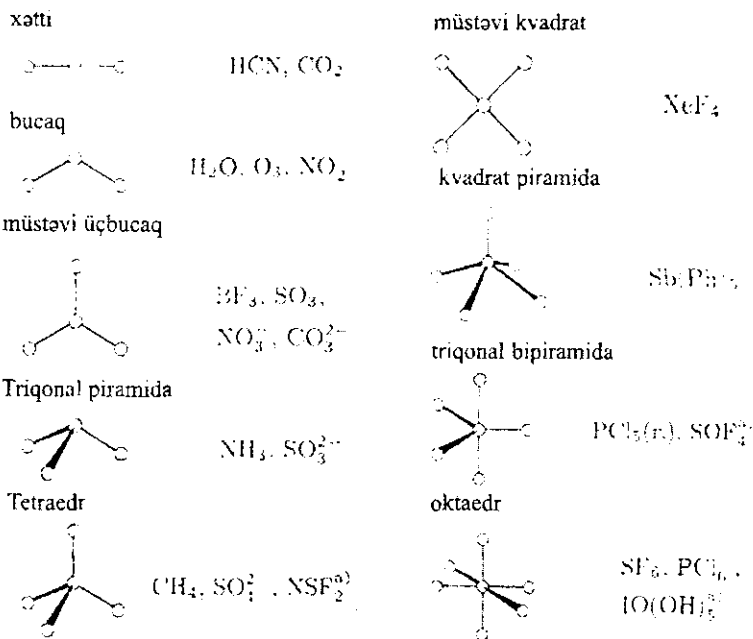
3) Elektron artıqlığı ilə xarakterizə edilən hidrogenli binar birləşmələr.

Bu birləşmələrdə mərkəzi atom kimyəvi əlaqə yaratmaq üçün kifayət edəcək miqdar-dan daha çox elektron cütünə malikdir. Elektron artıqlığı ilə xarakterizə edilən hidrogenli birləşmələri VA-VIIA(15-17) qrup elementləri əmələ gətirir. Qeyd edilən hidrogenli birləşmələrin elektron quruluşunu nəzərdən keçirsək görürük ki,  $\text{NH}_3$  bir sərbəst elektron cütünə,  $\text{H}_2\text{O}$  isə iki sərbəst elektron cütünə malik olaraq,

adətən Lyuis nəzəriyyəsinə görə əsasi xassələr göstərir. Hidrogen halojenidlər də elektron artıqlığı ilə xarakterizə olunan birləşmələrdir.

Beləliklə, hidrogenin molekulyar quruluşlu birləşmələrini - elektron çatışmazlığı yəni defisiti, elektron artıqlığı və mərkəzi atomun bütün valent elektronlarının kimyəvi əlaqə yaratmaqda iştirak edən növlərinə bölmək olar.

Molekulyar quruluşlu binar hidrogenli birləşmələrin xassələrini aydınlaşdırmaq üçün onların elektron quruluşunu nəzərə almaq vacibdir. 1940-cı ildə N.Sicvik və Q. Pauell, Lyuisin fərziyyələrinə əsaslanaraq, valent örtüklərində yerləşən elektron cütlərinin biri-birini dəfətmə qanunauyğunluqlarını model şəklində təklif edirlər. Sonradan bu model R.Qillepsi və R.Nayxolm tərəfindən genişləndirilərək, müasir səviyyədə təqdim olunmuşdur. Verilmiş modelə əsasən, elektron sıxlığı daha çox olan sahələr biri-birindən maksimal uzaq məsafədə yerləşir, molekulların həndəsi forması isə alınmış quruluşda atomların qarşılıqlı yeri ilə müəyyən edilir. Aşağıdakı sxem bunu əks etdirir:



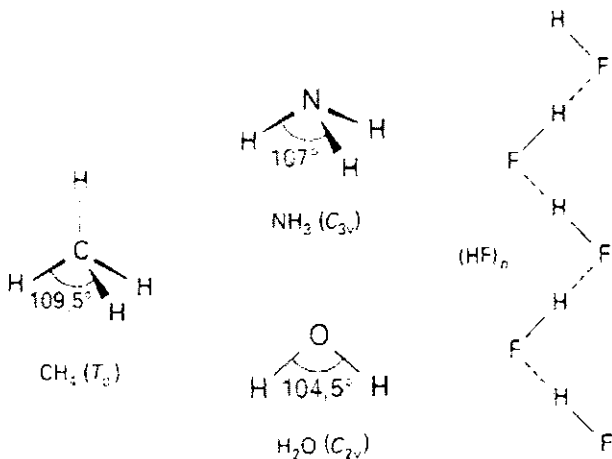
a) təxmini forma

Beləliklə elektron cütlərinin sayı molekulun əsas həndəsi quruluşunu müəyyən edir, lakin onun dəqiqləşdirilməsi üçün bölünən və bölünməyən elektron cütlərinin elektrostatik dəfətmə qüvvələri arasındakı fərq mütləq nəzərə alınmalıdır. Ümumi halda dəfətmə qüvvələri aşağıda göstərilmiş ardıcılıqda kiçilir:

bölünməmiş cüt : bölünməmiş cüt > bölünməmiş cüt : bölünmüş cüt > bölünmüş cüt : bölünmüş cüt.

Bu hadisəni yaqın ki, belə izah etmək olar: bölünməmiş elektron cütü bölünmüş elektron cütünə nəzərən nüvəyə daha yaqın yerləşir və buna görə də digər elektron cütlərini nisbətən böyük qüvvə ilə dəf edir.

Bu modelə əsasən  $\text{CH}_4$  molekulu tetradrik,  $\text{NH}_3$  piramidal,  $\text{H}_2\text{O}$  bucaq,  $\text{HF}$  isə xətti quruluşludur. Həmin birləşmələrin kimyəvi xassələrinə nəzərdən keçirərk görürük ki, mərkəzi atomun bölünməmiş elektron cütünün sayı artdıqca binar hidridin əsasi xassələri zəifləyir, turşu xassələri isə qüvvətlənir.



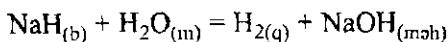
Yüksək NEM xarakterizə edilən atomlarda (N, O, F) eyni zamanda bölünməmiş elektron cütlərinin mövcudluğu onların hidrogen əlaqəsi yaratmaq qabiliyyətini müəyyən edir. Bildiyimiz kimi hidrogen əlaqəsi hidrogen atomu ilə iki yüksək elektromənfiyyətə malik olan qeyri-metal atomlarının iştirakı ilə əmələ gəlir. Bunlara misal olaraq

N-H...N, O-H...O, F-H...F əlaqələrini göstərmək olar. Lakin bir daha qeyd etmək vacibdir ki, B-H-B tipli körpücük əlaqələri verilmiş sıraya aid edilə bilməz.

Hidrogen əlaqələrinin mövcudluğunu sübut edən əsas qanunauyğunluqlardan biri belə əlaqələr saxlayan molekulardan təşkil olunmuş maddələrin ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HF$ ) yüksək qaynama temperaturuna malik olmasıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, buzun karkas quruluşunun, bərk halda  $HF$  -in spektroskopik NMR və difraksiya üsülları ilə təsdiqi zamanı hidrogen əlaqələrinin mövcudluğu sübut edilmişdir. Hidrogen əlaqəsinin çox gözəl təzahürü buzun quruluşundadır. Buzun yeddi allotrop şəkildəyişməsi məlumdur. Onlardan yalnız biri heksaqonal quruluşlu buz aşağı təzyiqlərdə davamlıdır. Bu quruluşda hər bir oksigen atomu digər oksigen atomlarının tetraedrik əhatəsində olur və onların bir yerdə saxlanması hidrogen əlaqəsinin hesabınadır. Qeyd etmək lazımdır ki, O-H...O və O...H-O əlaqələri bu quruluşda əsasən nizamsız olaraq paylanmışdır. Elə buna görə də buzun sıxlığı suya nisbətən kiçikdir. Buz əridikdə hidrogen rabitələrinin bir qismi parçalanır.

Oksigenin molekulyar quruluşlu hidrogenli binar birləşməsi olan su, klatratlar adlanan birləşmələr də əmələ gətirir ki, burada molekul aralarında hidrogen əlaqələrinin köməyi ilə karkas tipli kristal qəfəsi yaradır. Karkasın daxilində "qonaq" adlandırılan molekul və ya ionlar yerləşmiş olur:  $Cl_2 \cdot 7H_2O$ ,  $Xe \cdot 6H_2O$  və s. Yerləşmə dərəcələrində olan təbii qazın əsas hissəsi klatratlar şəklindədir.

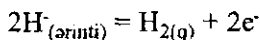
**İon və ya duzabənzər hidridlər.** Berillium müstəsna olmaqla s-elementlərinin bütün hidridləri bu qrupa aid edilir. İon hidridləri suda yaxşı həll olduğu halda, digər həlledicilərdə demək olar ki, heç həll olmur:



s-Elementlərinin hidridləri ilə su arasındakı qarşılıqlı təsir reaksiyalarından laboratoriyaya şəraitində digər həlledicilərdən, azot, arqon kimi təsirsiz qazların tərkibindən suyun izlərini aradan qaldırmaq üçün

istifadə edirlər. Həllədicilərin tərkibində suyun miqdarı çox olarsa, onu bu üsül ilə qurutmaq mümkün olmur, çünki, yüksək ekzotermikliyə malik olan bu reaksiya nəticəsində asanlıqla altıqan hidrogen alınır.

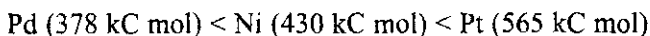
Duzabənzər hidridlər qələvi metalların ərintilərində həll olur və bu ərinti məhlullarının elektrolizi nəticəsində anod üzərində hidrogen ionları  $H^+$  oksidləşərək hidrogen qazı əmələ gətirirlər:



Bu reaksiya kimyəvi nöqtəyi-nəzərdən sübut edir ki, hidrogen anionu  $H^-$  mövcuddur.

Qələvi metalların hidridləri digər elementlərin hidridlərinin sintezi üçün əlverişli reagentdir.

**Metabənzər hidridlər.** III, IV, V qrupun keçid elementləri və eləcə də f-elementləri ilə qeyri-stexiometrik metabənzər hidridlər əmələ gətirirlər. VI qrupun keçid elementləri üçün yalnız bir hidrid  $CrH$  məlumdur. Nikel və palladium müstəsna olmaqla VII və VIII qrupun keçid elementləri üçün də hidridlər məlum deyil. Dəmirin yüksək təzyiqlə altında hidrogeni özündə həll etməsi haqqda məlumatlar vardır. Bundan əlavə belə bir fərziyyə də mövcuddur ki, yer kürəsinin nüvəsi xeyli miqdarda dəmir hidridi saxlayır. Nikel yarımqrupu elementlərinin (Ni, Pd, Pt) xassələrini nəzərdən keçirdikdə məlum olur ki, onlar müxtəlif hidrogenləşdirmə proseslərində effektiv katalizator rolunu oynayırlar. Beləliklə, ehtimal var ki, onların səthində hidridlərin yaranması bu proseslərin gedişini izah edə bilər. Lakin maraqlı odur ki, yalnız palladium müəyyən təzyiqlə altında davamlı həcmi hidrid fazası əmələ gətirir və onun tərkibi  $PdH_x$  ( $x < 1$ ) uyğun gəlir. Nikel yalnız yüksək təzyiqlərdə hidrid əmələ gətirir, platin isə hidrid əmələ gətirmir. Bu hadisənin izahı üçün M-M əlaqəsinin Ni - Pd - Pt sırasında süblümə entalpiyasını nəzərdən keçirək:



Aydınır ki, Pt - H əlaqəsinin entalpiyası H - H əlaqəsinin qırılması üçün kifayət edirsə, Pt - Pt rabitəsinin qırılma enerjisini kompensasiya edə bilmir və məhz buna görə də platin hidridi əmələ gəlmir.

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12				
MH <sub>2</sub>	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	<input type="checkbox"/>	məlum		
MH											<input type="checkbox"/>	naməlum		
MH <sub>2</sub>														
MH	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd				
MH <sub>2</sub>														
MH <sub>3</sub>														
MH														
MH <sub>2</sub>	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg				
MH <sub>3</sub>														
MH <sub>2</sub>	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
MH <sub>3</sub>														
MH <sub>2</sub>														
MH <sub>3</sub>														
MH <sub>2</sub>	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
MH <sub>3</sub>														

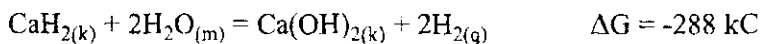
$Th_4H_{15}$         $Np_4H_{15}$

**d- və f- elementlərinin hidridləri.** Metalabənzər hidridlərin əksəriyyəti metal keçiriciliyinə və dəyişkən tərkibə malik olurlar. Onların bu xassələrini zona quruluşunun modeli əsasında izah etmək olar. Burada keçiricilik zonası hidrogen atomlarının müəyyən hissəsinin elektronları hesabına dolur və hidrogen atomları metal atomları ilə bərabər elektron qazında fiksə edilmiş yerləri tuturlar. Qalan atomların elektronları isə metalların qoşalaşmamış elektronları ilə kovalent əlaqə əmələ gətirir. Məhz buna görə də metalabənzər hidridlərin bərkliyi uyğun metallara nisbətən daha yüksək olur.

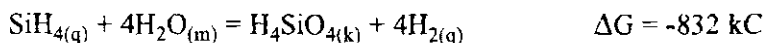
Hidrogenin miqdarından asılı olaraq, metalabənzər hidridlərin elektrik keçiriciliyi müxtəlifdir. Bu isə həmin birləşmələrdə keçiricilik zonasının dolma səviyyəsindən asılıdır. Germanium hidridlərini nəzərdən keçirsək görürük ki,  $\text{GeH}_{2-x}$  metal keçiriciliyinə malik olduğu halda,  $\text{GeH}_3$  (burada keçiricilik zonası təmamilə dolmuşdur) izolyatordur. Bu maddələr adətən istiyə və korroziyaya qarşı çox davamlı olurlar. Metalabənzər hidridlərin sıxlığı metalların özlərinin sıxlığından kiçik, əmələgəlmə entalpiyası isə duzabənzər hidridlərdən böyük olur.

s- və p- elementlərinin hidrogenli birləşmələri suya münasibətlərinə görə altı qrupa bölürlər:

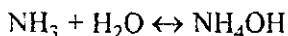
1. Su ilə fəal reaksiyaya girənlər (duzabənzər birləşmələr)



2. Su ilə zəif reaksiyaya girənlər ( bir sıra kovalent tipli hidridlər)



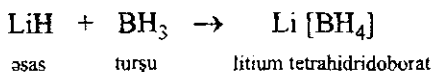
3. Kimyəvi qarşılıqlı təsiri dönər proses olanlar ( $\text{NH}_3$ )



4. Sulu mühitdə zəif turşu əmələ gətirənlər (kükürd yarımqrupu elementləri).

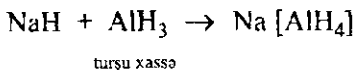
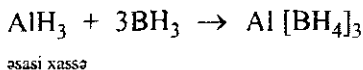
5. Sulu məhlulda qüvvətli turşu əmələgətirənlər (xlor yarımqrupu elementləri).

Kimyəvi xassələrinə görə hidridləri əsası, turşu və amfoter hidridlər kimi də təsnif etmək olar. Su ilə qarşılıqlı təsir zamanı əsası hidridlər qələvi, turşu hidridləri isə turşu əmələ gətirir. Elə buna görə də turşu hidridləri hidrogen anhidridlər də adlandırılır. Əsası və turşu hidridləri arasındakı fərq onların qarşılıqlı təsiri zamanı özünü aydın göstərir:



Burada əsası xassəli litium hidridin tərkibindəki  $\text{H}^-$  ionu donor, turşu xassəli  $\text{BH}_3$  isə akseptor kimi özünü aparır.

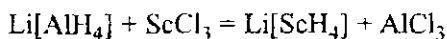
Amfoter xassəli  $\text{AlH}_3$ , tərəfdaşının xassələrindən asılı olaraq həm əsası (donor) və həm də turşu (akseptor) xassələri göstərir:



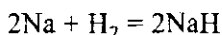
Formal olaraq kompleks hidridlər də  $\text{H}^-$  ionunun törəmələri sırasına daxil olurlar ( $\text{Li} [\text{BH}_4]$ ,  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  və s.). Kompleks hidridlər sadə hidridlərə nisbətən termodinamiki nöqtəyi-nəzərdən daha stabildirlər. Belə ki, qələvi və qələvi-torpaq elementlərinin boro- və alüminhidridləri parçalanmadan əriyirlər. Bir sıra üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olurlar. Sudan hidrogen ayraraq parçalanırlar. Fəal metalların kompleks hidridləri yüksək temperaturda hidrogenin iştirakı ilə elementlərin birbaşa sintezindən, və yaxud sadə hidridlərin halogenidlər ilə



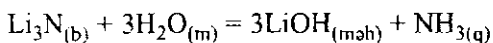
qarşılıqlı təsirdən alınır. Başqa metalların kompleks hidridlərini, onların halogenidlərinin qələvi metalların boro- və ya alüminhidridləri ilə mübadilə yolu ilə parçalanmasından əldə edirlər:



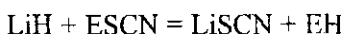
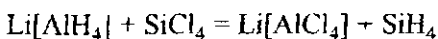
Hidrogenin binar birləşmələrinin sintez üsullarını nəzərdən keçirərkən, görərik ki, onlar öz tərkibinə hidrogenin element ilə birbaşa qarşılıqlı təsir reaksiyalarını:



qeyri-metal anionlarının protonlaşdırılmasını:

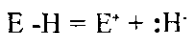


hidrid ionları ilə halogenid və ya psevdohalogenid ionları arasında dəyişmə reaksiyalarını daxil edirlər:

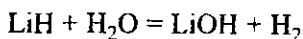


Hidrogenli binar birləşmələrin iştirakı ilə gedən reaksiyaları mexanizminə (E - H qırılma üsuluna əsasən) görə üç qrupa bölmək olar:

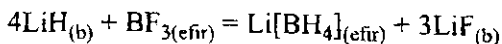
1) Hidrid ionunun əmələ gəlməsi ilə E -H əlaqəsinin heterolitik parçalanması:



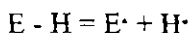
Aktiv metalların hidridləri tərkibində proton saxlayan birləşmələrlə ( $\text{H}_2\text{O}$ , spirtlər) fəal reaksiyaya girərək hidrogen əmələ gətirirlər:



Onlar eyni zamanda halogenid ionlarını da əvəz edərək anion hidrid komplekslərini əmələ gətirə bilirlər:

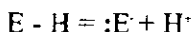


2) E - H əlaqəsinin homolitik üsul ilə qırılması:



Homolitik üsul ilə E - H əlaqəsinin parçalanması ilə E. və H<sub>2</sub> əmələ gəlməsi ağır p-elementləri üçün daha xarakterikdir.

3) Protonun əmələ gəlməsi ilə E - H əlaqəsinin heterolitik parçalanması:



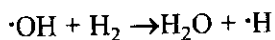
Bu tipli parçalanma daha çox p-elementlərinin hidrogenli törəmələri üçün xarakterdir. p-Elementləri hidridlərinin davamlılığı qrup boyu yuxarıdan aşağı getdikcə azalır, dövr boyu isə soldan sağa getdikcə artır. Protonun ayrılması ilə reaksiyaya daxil olan maddələr Brensted turşuları sırasını aid edirlər və onların turşu xassələri dövr boyu soldan sağa və qrup boyu yuxarıdan aşağıya doğru artır (CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF).

Hidrogenin əsas qeyri-üzvi binar birləşməsi sudur - H<sub>2</sub>O. Su molekulunda kimyəvi əlaqələrin təbiəti və onun xassələri bu vaxta qədər müxtəlif istiqamətlərdə nəzərdən keçirilib və bundan sonra da bu problemə qayıdılacaqdır (oksigen bəhsində).

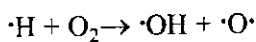
Hidrogenin əmələ gəlməsinin standart Hİbbs enerjisi çox böyük mənfi (-237,1 KC/mol) qiymətə malikdir. Ona görə də bu birləşmə ilkin elementlərə qarşı termodinamik davamlıdır. Suyun kimyəvi xassələri onu, müxtəlif ion tipli birləşmələr və hidrogen əlaqələri yaratma

qabiliyyətinə malik olan maddələr üçün ideal həlledici kimi müəyyən edir. Su molekulları Lyuis əsası ro-lunda çıxış edirlər. Metal kationları suda oksigen atomu ilə bağlanmış akva kationlar şəklində mövcud olur. Su yumşaq reduksiyaedici. Lakin onun öz elektronlarını verməsi üçün qüvvətli oksidləşdiricilərdən istifadə etmək lazımdır. Suyun oksidləşdirici xassələri daha qüvvətlidir.

Suyun əmələ gəlməsi ilə nəticələnən - hidrogen ilə oksigenin qarşılıqlı təsir reaksiyasının mexanizmi geniş miqyasda öyrənilmişdir. Hal-hazırda qəbul olunmuş reaksiya mexanizmi, sadə və şaxələnmiş zəncirvari reaksiya mexanizmlərinin toplusuna əsaslanır. Bu isə reaksiyanın daha da mürəkkəb olmasını təsdiq edir. Sadə zəncirdə ( $\cdot\text{OH}$ ) radikalı, ( $\cdot\text{H}$ ) radikalının alınmasına sərf olunur:



Şaxələnmiş reaksiya mexanizmində bir neçə radikal əmələ gəlir:



Normal şəraitdə radikallar reaktorun divarları ilə toqquşduqda və qaz fazasında zəncirin qırılması nəticəsində məhv olurlar. Lakin şaxələnmə mərhələsində radikalların əmələ gəlmə sürəti, onların məhvinə nisbətən çox yüksək olur. Buna görə də radikalların əmələ gəlməsi çox böyük sürətlə artır və nəticədə partlayış baş verir. Ona görə də hidrogenin hava ilə qarışığı geniş parsial təzyiqlər intervalında çox təhlükəli olub, partlayışla nəticələnə bilər.

**Tətbiqi.** Hidrogenin əsas hissəsi kimya sənayesində nitrat turşusu və gübrə istehsalının əvəzəndirməz xammalı olan ammoniyakın istehsalına sərf edilir. Bundan başqa, hidrogen xlorid turşusu, metil spirti sintezi proseslərinin əsas komponentlərindəndir. Hidrogenin böyük bir hissəsi piy, yağ, kömür, neft istehsalı qalıqlarının katalitik

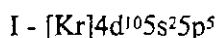
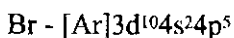
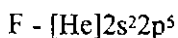
hidrogenləşməsində tətbiq edilir. Hidrogenin yüksək reduksiyaedicilik qabiliyyəti metallurgiya sahəsində metalların onların oksid və halojenidlərindən alınması proseslərində istifadə olunur.

Hidrogenin xüsusi yanma entalpiyasının (nümunənin yanma entalpiyasının onun kütləsinə olan nisbəti) qiyməti yüksək olduğundan o, böyük raketlər üçün ideal yanacaqdır. Hidrogenin yanacaq kimi geniş istifadə olunması probleminə keçən əsrin 70-ci illərindən başlayaraq ciddi yanaşmağa balayıblar. Bu isə həmin illədə neftin qiymətlərinin kəskin olaraq qalxması ilə əlaqədar idi. Bu baxımdan "hidrogen energetikasının " strategiyası hazırlanmış və həmin strategiyaya əsasən hidrogen əsas yanacaq növü kimi qəbul olunmuşdu. Hidrogen mənbəyi kimi burada fotoqalvnik elementlər vasitəsi ilə toplanan günəş enerjisi hesabına suyun elektrolizinin həyata keçirilməsi idi. Elektroliz üsulu ilə alınan hidrogen, günəş enerjisinin toplanma forması idi və ondan yanacaq və ya kimyəvi reaksiyaların reagenti kimi istifadə etmək mümkün olardı. Hidrogenin yanacaq kimi tətbiq olunmasının əsas müsbət cəhətlərindən biri də o idi ki, onun yanma mənsulu məhz sudur. Su isə karbon qazından fərqli olaraq şitilik effekti yaratmadığından, hidrogen energetikası qlobal istiləşməyə səbəb ola bilməz. Beləliklə, hidrogen energetikasına qarşı yönəlmiş ilk addım, elektrokimyəvi və fotokimyəvi üsullarla alınmış hidrogenin kimya və neft sənayesində tətbiqidir.

Deyterium və tritium qarışığının, idarə olunan nüvə reaksiyalarında yaxın gələcəkdə geniş istifadə ediləcəyi gözlənilir. Müasir dövrün mühüm problemlərindən olan hidrogen energetikası gələcəkdə özünün geniş inkişafını tapmalıdır.



Dövri sistemin yeddinci qrupu öz tərkibinə tipik elementlər olan flüor və xlorndan başqa brom və manqan yarımqrupu elementlərini daxil edir. Tipik elementlər – flüor, xlor və brom yarımqrup elementlərinin xarici elektron təbəqələrinin tamamlanmasına 1 elektron çatmadığından bu elementlər tipik qeyri-metallardır. Flüor dövri sistemin ən yüksək nisbi elektromənfiyyə malik olan elementidir. Xlor və brom bu baxımdan azotla müqayisə olunduğu halda, yod elektromənfiyyəinə görə kükürdə yaxındır. VIIA(17) qrup elementləri halogenlər adlandırılır (duz əmələ gətirən) və bu işə onların əksər metallarla əmələ gətirdiyi birləşmələrin tipik duz ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{MgBr}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  və s.) olması ilə əlaqədardır. Halogenlərdən hər biri öz dövründə təsirsiz, yaxud nəcib qazlardan əvvəl yerləşdiyindən, onlar yerləşdiyi dövrün ən elektromənfi elementidirlər. Bu elementlərin elektron quruluşu aşağıdakı kimdir:



Yəni xarici elektron örtüyünün tamamlanması üçün 1 elektron çatışır. Məhz buna görə də, onlar üçün elektron birləşdirmək daha xarakterdir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, sıra nömrəsi artdıqca halogenlərin qeyri-metallıq xassələri zəifləyir və uyğun olaraq metallıq xassələri güclənir. Bu özünü ionlaşma potensiallarının, NEM və standart – redoks potensiallarının azalmasında göstərir. Artıq yod özünü yumşaq oksidləşdirici kimi aparır, metal parıltısına malik bərk maddə olaraq, zəif amfoter xassələr göstərir. Yuxarıdakı 2 sayılı cədvəldə VIIA (17) qrup elementlərinin bəzi xassələri verilmişdir.

Halogenlərin xarakter fiziki xassələrindən biri onların rəngidir. Qaz fazada onların rəngi flüorda açıq sarı, xlor da yaşılmtıl-sarı, bromda qəhvəyi-qırmızı və yodda isə bənövşəyi olmaqla geniş intervalda

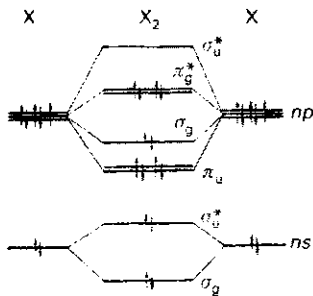
## VII A qrup elementlərinin bəzi xassələri

	F	Cl	Br	I
Atom radiusu, nm	0,064	0,099	0,114	0,133
İon radiusu, nm	0,133	0,181	0,196	0,220
Atom polyarlığı, nm <sup>3</sup>	0,4	2,3	3,3	5,1
Rabitənin uzunluğu, nm 0,142	0,199	0,228	0,267	
Elektrona hərislik kC/mol	-339,13	-355,88	-330,76	-301,67
NEM	3,9	3,1	2,9	2,6
$\Delta H_{(diss)} Hal_2$ kC/mol	159,1	242,8	192,6	150,7
$\Delta H_{(hidr)} Hal^-$ kC/mol	-535,9	-405,7	-386,0	-301,7
$E^0_{(Hal^0:Hal^-)}$ , V	2,87	1,36	1,07	0,54
Ərimə temperaturu, °C	-220,6	-100,9	-7,2	113,5
Qaynama temperaturu, °C	-187,7	-34,2	58,8	184,5
$\Delta H_{(ər)}$ kC/mol	0,51	6,41	10,60	15,56
$\Delta H_{(qay)}$ kC/mol	6,55	20,42	30,31	41,81
Sıxlıq, q/sm <sup>3</sup>	1,3	1,9	3,4	4,4
$pK_{(diss.)} Hal_2$	2,4	6,8	4,5	2,6

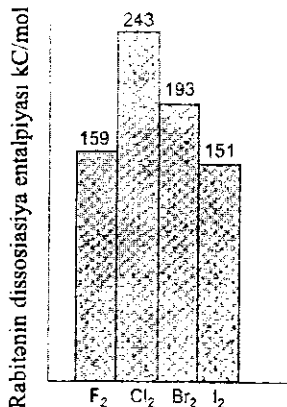
dəyişir. Qrup boyu yuxarıdan aşağıya getdikcə aşağı və yuxarı dolmuş molekulyar orbitallar arasında enerji fərqi kiçilir, bu isə udma maksimumlarının böyük dalğa uzunluqları tərəfə yerdəyişməni təmin edir. Bütün hallarda optiki udma spektrləri elektronların yüksək dolmuş  $\sigma$  və  $\pi$  orbitalarından boş  $\sigma$  orbitalına keçidi ilə bağlıdır (şək.7).

Flüor müstəsna olmaqla bütün halogenlər üçün UB udma spektrləri halogen molekullarının dəqiq dissosiasiya enerjilərini (şək.8) verir. Müəyyən edilmişdir ki, qrup boyu xlordan yoda tərəf getdikcə əlaqənin davamlılığı kiçilir. Flüor üçün udma dissosiasiya ilə müşayiət olunduğundan, UB spektr qeyri-məhdud olur.

Flüor ən yüksək elektromənfiliyə malik element kimi və elektron formulunda d- yarımşəviyyəsi olmadığından birləşmələrində yalnız (-1) oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Digər halogenlərin də (-1) oksidləşmə dərəcəsi göstərməsinə baxmayaraq, onlar üçün +1; +3; +5;



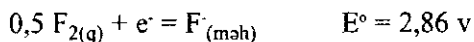
Şək. 7.  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  üçün molekulyar orbital energetik diaqramı.  $\text{F}_2$  üçün  $\sigma^*$ - və  $\pi^*$ - orbitalları əks ardıcılıqlıdır.

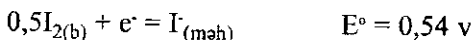
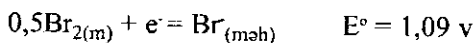
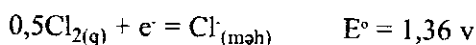


Şək. 8. Halogen molekullarında rabitənin dissosiasiya entalpiyası.

+7 oksidləşmə dərəcələri də mümkündür. Bununla da onlar flüordan çox fərqlənirlər. Astat göstərilən oksidləşmə dərəcələrinin hamısına uyğun gələn birləşmələr əmələ gətirir.

Halogenlərin elektron quruluşlarını nəzərdən keçirdikdə aydın görünür ki, özünə elektron birləşdirmə tendensiyası onların kimyəvi xassələrinə əsaslı surətdə təsir edir. Bu elementlər fərdi olaraq öz aralarında yalnız bir kovalent əlaqə yaradaraq yeganə  $\text{Hal}_2$  formasında mövcud olur. Yüksək elektromənfiyyətə malik olmaları səbəbindən və oktet quruluşunun tamamlanmasına doğru yönələn imkanlar bu elementlərin təkcə qeyri-polyar əlaqəli  $\text{Hal}_2$  molekullarını deyil, eyni zamanda digər elementlərlə polyar kovalent və ion tipli molekullar əmələ gətirməsinə səbəb olur. Belə birləşmələrin yaranma reaksiyaları bir qayda olaraq ekzotermik proseslərdir. Halogenlərin sulu məhlulda oksidləşmə imkanları haqda mülahizələri onların standart redoks potensiallarının qiymətlərinə əsasən yürütmək olar:





Standart redoks potensiallarının  $E^\circ$  müqayisəsindən aydın görünür ki, flüordan yoda getdikcə oksidləşdirici xassələr zəifləyir, reduksiyaedici xassələr isə güclənir.

Halogenlər öz aralarında halogenlərarası (interhalogenidlər) adlanan birləşmələr əmələ gətirirlər. Molekulyar quruluşlu halogenlərarası birləşmələr  $\text{XY}$ ,  $\text{XY}_3$ ,  $\text{XY}_5$ ,  $\text{XY}_7$  formuluna malikdirlər. Bu birləşmələrdə daha ağır və elektromənfiliiyi az olan X halogen atomu birləşmənin mərkəzi atomudur.

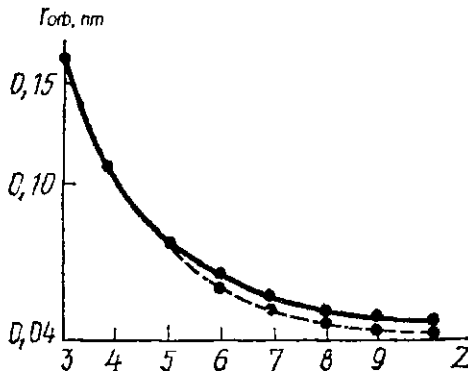
Nisbətən az yayılmış elementlər sırasına daxil olan halogenlərin miqdarı flüordan yoda getdikcə azalır. Yüksək fəallığa malik elementlər kimi yalnız birləşmələr şəklində rast gəlinirlər. Onlar həm minerallar əmələ gətirir və həm də ion şəklində okean, dəniz, şor göl, mineral su mənbələrinin tərkibinə daxil olurlar. Brom və yodun fərdi yataqları yoxdur. Onlar əsasən dəniz və neft yataqlarına yaxın yerləşən yeraltı suların tərkibinə daxil olurlar. Astat təbiətdə rast gəlinmir. Süni elementdir, ən uzun ömürlü izotopunun  $^{210}\text{At}$  yarımparçalanma dövrü 8,3 saatdır.





Flüor VII qrupun ilk tipik elementidir. Onun xassələrinin spesifikliyi təkcə atom radiusunun kiçikliyi, ionlaşma potensialının və NEM ən böyük qiymətə malik olması ilə deyil, eyni zamanda flüorun valent imkanlarının və oksidləşmə dərəcələrinin məhdudluğu ilə əlaqədardır. Flüor atomunun d-orbitalının olmaması və elektronların  $n=3$  orbitalına promotorlaşması energetik cəhətdən əlverişli olmadığından, onun yalnız iki oksidləşmə dərəcəli (0 və -1) birləşmələri mövcuddur. Buna görə də o, ancaq oksidləşdiricidir. Flüor molekulunda nüvələr arası məsafənin digər halogenlərə nisbətən daha kiçik olmasına baxmayaraq, o, xlor və brom molekullarına nisbətən az davamlıdır. Bəsit maddə kimi flüorun aktivliyini təmin edən faktorlardan biri olan flüor molekulunun nisbi davamsızlığı, onun atomlarında d-orbitalının olmaması ilə izah edilir. Flüorun elektrofilliyi xlorə nisbətən daha zəifdir. Bu da flüor atomunda 2p-elektronlarının kaynosimmetrikliliyi ilə izah olunur. Belə ki, flüor atomunun 2p-orbitalı nüvə tərəfindən daha şiddətlə cəzb olunur və ona görə də o, tam dolmuş qeyri-kaynosimmetrik 2s-orbitalından aşağıda yerləşir və bununla əlaqədar olaraq əks ekranlaşma effekti meydana çıxır (şək. 9.).

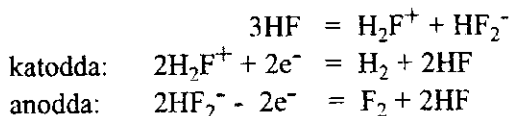
Tam dolmuş 2s-orbitalı öz növbəsində flüor atomuna birləşən elektronu dəf edərək, elektrona hərisliyi azaldır, ionlaşma potensialını isə artır. Yuxarıda qeyd edilən faktorlar flüor kimyasının spesifikasını müəyyən edir və onu ən aktiv qeyri-metal olmasını təmin edir.



Şək. 9. 2p-Element atomlarında əks ekranlaşdırma effekti:  
bütöv xətt - 2s; qırıq xətt - 2p

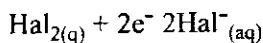
**Təbiətdə yayılması və alınma üsulları.** Flüor yer qabığının kütlə payı ilə  $8 \cdot 10^{-2} \%$  -ni təşkil edir və təbiətdə duzlar şəklində rast gəlinir. Onun əsas mineralı flüoritdir  $\text{CaF}_2$  (flüorit şpəti). Flüor eyni zamanda bir sıra dağ süxurlarının tərkibinə daxildir - flüor apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , kriolit  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ . Okean sularında  $0,0001\%$ , flüor vardır. Flüor eyni zamanda insan orqanizmində beyinin, qanın, və sümüyün tərkibinə daxil olur.

Sərbəst halda flüor,  $(\text{HF}+\text{KF})$  evtektik qarışığının və ya asanəriyən  $\text{KH}_2\text{F}_3$ ,  $\text{KH}_3\text{F}_4$  asidokomplekslərinin elektrolizindən alınır. Elektroliz prosesi qrafit anodlu, poladdan hazırlanmış elektrolizərdə aparılır. Proses zamanı hidrogen və flüorun qarışmaması üçün katod və anod biri-birindən diafraqma ilə ayrılmış olur. Faktiki olaraq elektrolizə  $\text{HF}$  uğradılır,  $\text{KF}$  isə ərintinin elektrik keçiriciliyini təmin edir:



**Fiziki xassələri.** Adi şəraitdə, flüor, açıq sarı rəngli qazdır. O, -  $188^\circ\text{C}$  temperaturda narıncı-sarı mayeyə çevrilir və  $-252^\circ\text{C}$  temperaturda donaraq açıq sarı kristallar əmələ gətirir.  $-252^\circ\text{C}$  -dən aşağı temperaturda kristallar rəngsizləşir. Kəskin aşıləyıcı iyə malikdir. Flüor bütün həllediciləri parçaladığı üçün onun həllolması öyrənilməmişdir.

**Kimyəvi xassələri.** Halogenlərin standart elektrod potensialları göstərir ki,  $\text{F}_2$  ( $E^0 = +2,87 \text{ V}$ )  $\text{Cl}_2$ -yə ( $E^0 = +1,36 \text{ V}$ ) nisbətən daha qüvvətli oksidləşdiricidir. Oksidləşdirici xassələr  $\text{Br}_2$  və  $\text{I}_2$  keçdikcə daha da zəifləyir.



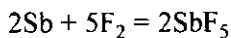
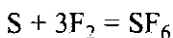
Verilmiş yarımreaksiyanın  $\text{F}_2$  üçün əlverişli olması əlaqə entalpiyasının kiçik və hidratasiya entalpiyasının böyük olması ilə əlaqədardır.

Yüksək fəallığa malik olan flüor molekulunun atomlara dissosiasiya enerjisi cəmi 151 kC/mol-dur ( $Cl_2$  üçün 238 kC/mol).

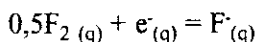
İonlaşma potensialının yüksək olması, atomlara dissosiasiya enerjisinin kiçik qiymətləri və elektrona hərislik flüorun kimyəvi xassələrini müəyyən edir. Flüor üçün aşağıda göstərilən xassələr xarakterdir:

1. Flüor başqa elementlərlə müsbət oksidləşmə dərəcəli birləşmələr əmələ gətirmir.

2. Flüorun iştirakı ilə gedən kimyəvi reaksiyaların aktivləşmə enerjisi çox kiçik olduğundan, bir sıra maddələrlə qarşılıqlı təsir partlayış və yanma ilə müşayiət olunur. Belə ki, bərk flüor maye hidrogenlə şaxələnmiş zəncirvari reaksiya mexanizmi ilə partlayışla reaksiyaya daxil olur. Eyni zamanda bəzi bəsit və mürəkkəb maddələr yalnız standart şəraitdə deyil, hətta maye havaya uyğun temperaturda da ( $-190^{\circ}C$ ) flüorda alışıb yanirlar:

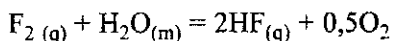


3. Molekulyar flüorun ion halına keçmə reaksiyaları ekzotermik reaksiyalar olub böyük miqdarda enerjinin ayrılması ilə müşayiət olunur:

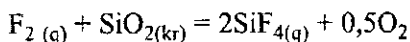


$$\Delta H^{\circ} = -253 \text{ kC}$$

Flüor bütün kimyəvi elementləri həm bəsit və həm də mürəkkəb maddələrin tərkibində oksidləşdirir. O, hətta -2 oksidləşmə dərəcə-sində mövcud olan oksigeni sərbəst oksigenə çevirir. Flüor mühitində su, kvars, və bir sıra oksidlər yanır:

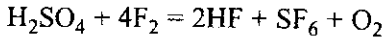
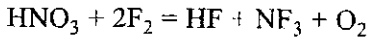


$$\Delta H^{\circ} = -256 \text{ kC}$$



$$\Delta H^{\circ} = -704 \text{ kC}$$

Nitrat və qatı sulfat turşusu kimi qüvvətli oksidləşdiricilər flüor ilə özlərini reduksiyaedici kimi aparırlar:



4. Flüor ilə qarşılıqlı təsir zamanı tərəfdaş elementin bütün elektron cütləri kimyəvi əlaqə yaratmaqda iştirak edir və bu zaman  $\text{SF}_6$ ,  $\text{BiF}_5$ ,  $\text{IF}_7$  və s. tipli birləşmələr əmələ gəlir.

Beləliklə flüor bütün elementlərlə şiddətlə reaksiyaya girir. O, hətta nəcib qazlarla da birləşmələr əmələ gətirir:



Flüor bir sıra metallarla (Pb, Cu, Ni, Mg) çətin həll olan flüoridlər əmələ gətirdiyi üçün, onların səthi flüorid təbəqəsi ilə örtülərək passivləşir və onları sonrakı təsirdən qoruyur. Buna görə də onlar quru mühitdə praktiki olaraq flüorun təsirinə qarşı davamlı olurlar. Flüorun iştirakı ilə aparılan kimyəvi proseslər adətən nikel və ya nikel xəlitələrdən (Ni + Mo, monel) hazırlanmış avadanlıqda aparılır.

Otaq temperaturunda flüor su ilə reaksiyaya girərək HF əmələ gətirir Reaksiya nəticəsində sərbəst oksigendən başqa,  $\text{O}_3$  və  $\text{OF}_2$  alınır.

Aşağı temperaturlarda, elektrik boşalması zamanı flüor oksigenlə reaksiyaya girərək oksigenin flüoridlərini ( $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ) əmələ gətirir. Toz halında karbon, silisium, fosfor, kükürd və digər qeyri-metallar və eləcə də metalların əksəriyyəti flüor mühitində, 20-300°C temperaturda alışaraq, uyğun flüoridlər əmələ gətirirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, flüorlaşma reaksiyalarının bir çoxu zəncirvari mexanizm ilə gedərək, yanma və partlayışla müşayiət olunur. Flüor yalnız helium, neon və arqonla kimyəvi reaksiyaya daxil olmur.

**Flüorun birləşmələri.** Aşağıda sayılı cədvəldən görüldüyü kimi flüorun molekulyar quruluşlu birləşmələri yüksək səviyyəli uçuculuğa malik olan birləşmələrdir. Bir sıra hallarda onlar, hətta hidrogenli birləşmələrdən ( $t_{qay}(PF_3) = -101,5^{\circ}C$ ,  $t_{qay}(PH_3) = -87,7^{\circ}C$ ), xlorəvzli analoglardan isə hər zaman daha uçucudurlar (cədvəl 3).

*Cədvəl 3*

**Flüorun birləşmələrinin və onların analoglarının qaynama temperaturları ( $^{\circ}C$ )**

$F_2$	-188,2	$H_2$	-252,8	$Cl_2$	-34,0
$CF_4$	-127,9	$CH_4$	-161,5	$CCl_4$	-76,7
$PF_3$	-101,5	$PH_3$	-87,7	$PCl_3$	75,5

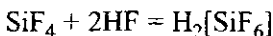
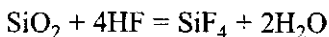
Burada hidrogen əlaqələri ilə bağlı olan HF və  $NH_3$  kimi molekulların müqayisəsi verilməmişdir. Maddələrin uçuculuğu dispersion qarşılıqlı təsir qüvvələrindən (ani yaranan dipollar arasında) asılıdır. Bu isə yaxşı polyarlaşan molekullar üçün daha üstün olur. Kiçik F atomunda elektronlar nüvə tərəfindən daha qüvvətlə saxlanmış olur və bunun nəticəsində flüor birləşmələrinin molekulları zəif polyarlaşır, nəticədə isə onlar arasındakı dispersion qarşılıqlı təsir qüvvələri zəifdir. Göstərilən qanunauyğunluqlardan fərqli olaraq HF -un uçuculuğu ( $t_{qay} = 19,5^{\circ}C$ ) belə yüngül molekul üçün çox kiçikdir. Su üçün olduğu kimi, maye hidrogen flüoriddə uçuculuğun bu dərəcədə kiçik olması qüvvətli hidrogen əlaqələrinin mövcudluğu ilə izah edilir.

Flüorun digər xarakter xüsusiyyəti, birləşmələrində bağlı olduğu atomlardan elektronları özünə tərəf çəkmək qabiliyyətidir. Bu isə Brenstedə görə turşuluğun artmasına səbəb olur. Buna misal olaraq triflüor sulfon turşusunun ( $pK_t = 3,0$  nitrometanda), metansulfon turşusuna ( $pK_t = 6,0$ ) nəzərən turşuluğunun üç tərtib artmasını göstərmək olar. Molekulda flüor atomunun olması həmin səbəblər Lyuisə görə də turşuluğun güclənməsinə gətirib çıxarır. Məsələn,  $SbF_5$  ən qüvvətli Lyuis turşuları sırasına ( $SbCl_5$ -dən çox qüvvətlidir) aiddir.

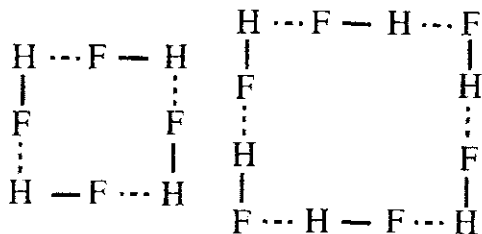
Flüorun bütün binar birləşmələri yalnız bir sinfə - flüoridlər sinfinə aid edilir. Flüorun hidrogen və metallarla qarşılıqlı təsiri zamanı onun

oksidləşdirici xassələri özünü daha aydın göstərir. Hidrogenlə flüorun, soyuqda qarşılıqlı təsiri şaxələnmiş zəncirvari mexanizm ilə gedir. Ona görə də reaksiyanın sürəti bir sıra fiziki-kimyəvi parametrlərdən asılı olur. Hidrogen xloridin alınmasından fərqli olaraq, HF qeyd edilən üsul ilə alınır. Sənayedə hidrogen flüoridi  $\text{CaF}_2$  ilə qatı sulfat turşusunun təsirindən alırlar. Laboratoriya şəraitində quru HF, qurudulmuş  $\text{KHF}_2$  -nin qızdırılması nəticəsində alınır.

Hidrogen flüorid rəngsiz, olduqca zəhərli maddə olub,  $-83^\circ\text{C}$  temperaturda əriyir,  $19,5^\circ\text{C}$  temperaturda isə qaynayır. Dəri üzərinə düşdükdə zülalları həll edərək, toxumaların dərinliyinə keçir və onlara dağıdıcı təsir göstərir. HF və onun suda məhlulu olan flüorid turşusu kvarts və adi şüşəni həll edir:

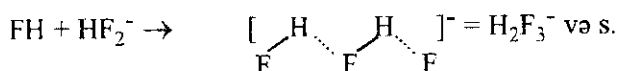
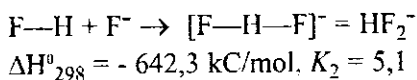
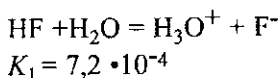


Buna görə də onu şüşə qablarda saxlamaq olmaz. Hidrogen əlaqəsinin hesabına qaz halında hidrogen flüorid 4 molekuldan, maye halında 6 molekuldan, bərk halda isə n-sayda molekuldan ibarət zəncir əmələ gətirir.

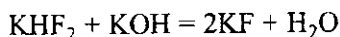
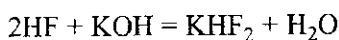


Flüorid turşusu digər hidrogen halogenid turşularına nisbətən zəif olub, orta qüvvəli turşular sırasına daxildir. Flüorid turşusunun belə anomal xassəsi polyar HF molekullarının hidrogen əlaqəsi hesabına assosiasiyalar əmələ gətirməsi ilə izah olunur. HF molekulları arasında yaranan hidrogen rabitəsinin enerjisi, su molekulları arasında yaranan hidrogen əlaqəsinin enerjisindən çox olub,  $83,7 \text{ kC/mol}$

bərabərdir. Bu səbəbdən əmələ gələn hidrogen əlaqələri sistemi HF-un suda heterolitik parçalanmasını xeyli çətinləşdirir. Hidrogen flüoridin suda ilkin ionlaşma aktı, hidrogen əlaqəsi hesabına əmələ gələn daha mürəkkəb hissəciklərə görə zəifləyir:



Buradan görünür ki, sulu mühitdə  $\text{HF}_2^-$  ionu daha çoxdur. Bu ion hidrogen əlaqəsi hesabına xətti quruluşa malikdir. Daha mürəkkəb hidrofliorid ionları ziqzaqvari quruluşludurlar. Hidrogen flüoridin sulu məhlullarında hidrogen əlaqəsi davamlı olduğundan neytrallaşma reaksiyaları zamanı normal flüoridlər yox hidroflioridlər əmələ gəlir:



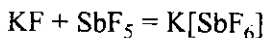
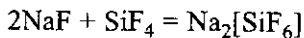
Hidrogen flüorid turşusunun digər hidrogen halogenid turşularından prinsiplial fərqi ondadır ki, HF, davamlı turş duzlar əmələ gətirir.

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{-2}$  flüoridləri suda yaxşı həll olan maddələrdir. Oksidləşmə dərəcəsi yüksək olan elementlərin flüoridləri asanlıqla hidroliz edirlər.

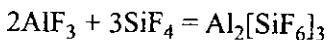
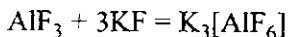
Flüoridlər üç qrupa bölünür:

- əsasi - IA və IIA qrup elementlərinin flüoridləri,
- turş - IVA - VIA qrup elementlərinin flüoridləri,
- amfoter flüoridlər ( $\text{AlF}_3$ ).

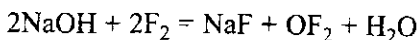
Əsasi flüoridlər turşu flüoridləri ilə anion kompleksləri əmələ gətirirlər:



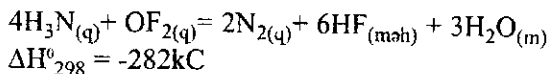
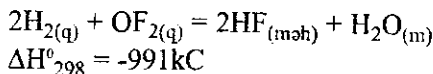
Amfoter flüoridlər həm əsasi və həm də turşu flüoridləri ilə reaksiyaya daxil olaraq, kompleks flüoridlər əmələ gətirirlər:



Flüorun bir neçə oksigenli birləşməsi məlumdur -  $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ,  $\text{O}_3\text{F}_2$ ,  $\text{O}_4\text{F}_2$ . Lakin bunlardan otaq temperaturunda davamlı olanı  $\text{OF}_2$  - oksigen flüoriddir. Onu zəif qələvi məhlulunu flüorla işlədikdə almaq olar:



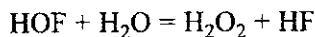
$\text{OF}_2$  - açıq sarı rəngli qazdır. Bu birləşmədə oksigenin oksidləşmə dərəcəsi +2-dir. Oksigen flüoridin ərimə temperaturu -  $224^\circ\text{C}$ , qaynama temperaturu isə  $-145^\circ\text{C}$ .  $\text{OF}_2$  bucaq quruluşudur,  $\angle \text{FOF} = 103^\circ$ , zəhərlidir, qüvvətli  $\text{O}^{+2}$  hesabına şiddətli oksidləşdiricidir:



Flüoru  $0^\circ\text{C}$  temperaturda suda həll etdikdə hipoflüorid turşusu alınır. Adi şəraitdə HOF hipoflüorid turşusu davımsız maddə olduğun-



dan o, təmamilə parçalanaraq HF, oksigen əmələ gətirir və buna görə də sərbəst halda alınmamışdır. HOF su ilə reaksiyaya girdikdə hidrogen peroksid əmələ gəlir:



HOF asan uçucu maddədir, molekulu bucaq şəkillidir.  $\angle\text{HOF} = 97^\circ$ ,  $t_{\text{er}} = -117^\circ\text{C}$ .

Flüorun molekulyar quruluşlu birləşmələri yüksək uçuculuğa malikdirlər. Bəzi hallarda flüorlu birləşmələrin uçuculuğu hətta uyğun hidrogenli birləşmələrdən də böyükdür ( $t_{\text{qay}}(\text{PF}_3) = -101,5^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{qay}}(\text{PH}_3) = -87,7^\circ\text{C}$ ). Məlum olduğu kimi birləşmələrin uçuculuğu molekullarası dispersion qüvvələrin qarşılıqlı təsiri ilə müəyyən edilir. Ani yaranan dipollar arasında mövcud olan bu təsir, molekulların polyarlaşma qabiliyyətindən asılı olur. Kiçik flüor atomunda elektronlar nüvə ilə daha sıx bağlı olduğundan, flüorun binar molekulyar birləşmələrinin polyarlaşma qabiliyyəti nisbətən kiçikdir və məhz buna görə də onlar arasındakı dispersion qüvvələr xeyli zəifdir. Lakin hidrogen flüoridin fiziki xassələrini nəzərdən keçirsək görərik ki, bu birləşmənin uçuculuğu kiçikdir ( $t_{\text{qay}} = 19,5^\circ\text{C}$ ). Bu hadisə maye hidrogen flüoriddə qüvvətli hidrogen əlaqələrinin mövcudluğu ilə izah edilir.

Flüorun ən maraqlı birləşmələri nəcib qazlardır. Bunlardan ən geniş öyrənilənləri ksenonun flüoridləridir:  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ . Bu birləşmələri elektrik boşalması və ya ultrabənövşəyi şüalanmanın təsiri ilə qızdırıldıqda elementlərin birbaşa qarşılıqlı təsirindən almaq olar. Ksenon flüoridləri kristallik, asanlıqla süblümə edən, rəngsiz maddələrdir. Hal-hazırda  $\text{XeF}_8$  birləşməsi də alınmışdır. Flüor nisbətən kiçik radiusa malik olduğundan o, üzvi birləşmələrdə hidrogeni əvəz etmə qabiliyyətinə malikdir. Ftoroplastlar adlanan flüorüzvi polimerlər yüksək kimyəvi davamlılıqları ilə xarakterizə edirlər.

İnsanın həyat fəaliyyətinin normal gedişi üçün orqanizmdə müəyyən miqdar flüorun olması vacibdir. O,  $\text{CaF}_2$  şəklində sümüyə, dişin minasına sərtlik verir. Dişin tərkibində flüorun miqdarı 0,02%-ə

çatır. Az miqdarda flüor beyində, qaraciyərdə, böyrəklərdə və qanda olur. Orqanizmə flüor içməli su ilə daxil olur. Suda flüorun miqdarı kifayət qədər olmadıqda dişin mina təbəqəsində onun yerini hidroksil qrupu tutur və buna görə də dişin mina təbəqəsinin möhkəmliyi kəskin surətdə azalaraq, dişin xarab olmasına – kariyəyə səbəb olur. Bununla bərabər orqanizmdə flüorun artıq miqdarı dişə dağıdıcı təsir göstərir və toxumalarda kalsium birləşmələrinin çökməsini təmin edir. Bu isə qan damarlarının kövrəkliyini artıraraq güclü qanaxmanın baş verməsinə səbəb olur.

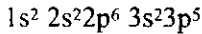
**Tətbiqi.** Sərbəst flüor az işlədilir. Ondan bir sıra plastik kütlələrin (teflon) sintezində, yüksək temperaturlu yağların alınmasında istifadə edirlər. Flüor soyuducularda istifadə olunan "freonların" sintezində tətbiq edilir.

Susuz HF üzvi sintezdə, flüorid turşusunun və flüoridlərin alınmasında, Şüşələrin aşılınmasında, metal ərintilərinin qumdan təmizlənməsində, mineraloji analizdə və s. sahələrdə tətbiq edilir.

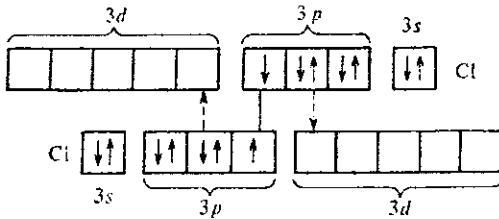
$VF_3$ , fəal lyuis turşusu kimi üzvi sintezdə katalizator rolunda, kriolit  $Na_3AlF_6$  alüminium istehsalında geniş tətbiq edilir.



Xlor dövrü sistemin VII qrupunun ikinci tipik elementidir. Kimyəvi işarəsi Cl, elektron formulu aşağıdakı kimidir:



Xlor flüora nisbətən daha zəif qeyri-metaldır. Bu, ionlaşma potensialının və nisbi elektroməfiliyin azalması, eyni zamanda atom radiusunun və molekulun atomlara dissosiasiya entalpiyasının böyüməsi ilə izah edilir. Cl<sub>2</sub> molekulunun F<sub>2</sub> molekuluna nisbətən daha davamlı olması, təkcə flüor atomundakı əks ekranlaşdırma effekti ilə deyil, həm də xlor molekulunda π-elektronları ilə d-orbitaları arasında əlavə π-bağlanması mövcudluğu ilə əlaqədardır. π-bağlanma donor-akseptor mexanizmi üzrə gedir və hər bir xlor atomu eyni zamanda donor və akseptor kimi (π-dativ əlaqə) iştirak edir. VƏ üsulu ilə π-bağlanmanı aşağıdakı sxem üzrə göstərmək olar:



Burada şaquli düz xətlə mübadilə mexanizmi ilə əsas σ- əlaqəsinin, ox işarəsi ilə isə əlavə p-bağlanması qeyd edilmişdir. Bu zaman elektron sıxlığının qismən d-orbitala keçidi baş verdiyindən, əlaqənin tərtibi 1,5 dən kiçik olur.

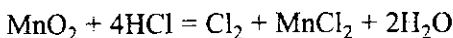
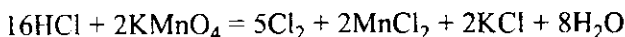
Xlor atomunda 3d-orbitalının mövcudluğu onun valent imkanlarını və mümkün olan müsbət oksidləşmə dərəcələrinin miqdarını artırır. Xlor üçün -1, +1, +3, +5, +7 (+4, +6) oksidləşmə dərəcələri xarakterlidir. Nəzəri olaraq, xlorun maksimal kovalentliyi (n=3) 9 bərabər ola bilər. Lakin, onun üçün müşahidə olunan maksimal koordinasiya

valentliyi altıdır. Valent imkanlarının və oksidləşmə dərəcələrinin müxtəlifliyi xlor kimyasını flüordan əsaslı surətdə fərqləndirir.

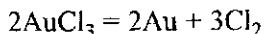
**Təbiətdə yayılması.** Xlor yer qabığının kütlə payı ilə  $4,5 \cdot 10^{-2}$  %-ni təşkil edir. Onun on izotopu məlumdur. Bunlardan ən geniş yayılmışları  $^{35}_{17}\text{Cl}$  (75%) və  $^{37}_{17}\text{Cl}$  (25%). Qalan 8 izotopu süni yolla alınmışdır (ən az yaşayan  $^{32}_{17}\text{Cl}$   $T_{1/2} = 0,306$  san, ən çox yaşayan  $^{32}_{17}\text{Cl}$   $T_{1/2} = 310$  min il).

Dəniz və okean sularında xlor,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$  şəklində rast gəlinir. Yataqlar şəklində xlor,  $\text{NaCl}$ - qalit,  $\text{KCl}$  - silvin,  $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$  - silvinit,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - karnallit,  $\text{AgCl}$  - buyuzvari gümüş minetallarını əmələ gətirir.  $\text{NaCl}$  qan plazmasının ( plazmanın tərkibi dəniz suyunun tərkibinə çox yaxındır),  $\text{HCl}$  isə mədə şirəsinin tərkib hissəsidir.

**Alınması.** Laboratoriyada xloru hidrogen, oksigen, azot və digər qazlar kimi polad balonlarda saxlayırlar. Az miqdarda xlor, qatı xlorid turşusuna oksidləşdiricilərin (  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$  və s. ) təsirindən alınır:

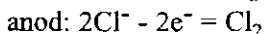
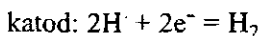
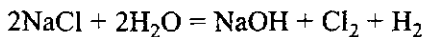


Çox təmiz xlor, qızıl xloridin parçalanmasından alınır:



Əmələ gələn  $\text{Au}$  xlorla təsir etdikdə  $\text{AuCl}_3$  əmələ gəlir və yenidən parçalanma reaksiyası üzrə xlorun alınmasına yönəldilir. Beləliklə qızılın resirkulyasiyası ilə təmiz xlor almaq olur.

Sənaye miqyasında xloru,  $\text{NaCl}$  məhlulunun elektrolizindən alırlar:



Natrium xlorid ərintisinin də elektrolizindən xlor almaq olar. Lakin NaCl məhlulunun elektrolizi iqtisadi cəhətdən enerji məsrəflərinə görə (yüksək temperatur tələb edilmir) daha əlverişli olduğundan və proses nəticəsində kimya sənayesinin qiymətli məhsulları olan  $\text{H}_2$ , kaustik soda - NaOH alındığından, bu üsul xlor istehsalının əsas sənaye üsulu kimi qəbul edilir.

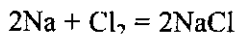
**Xassələri.** Xlor sarımtıl yaşıl rəngli, kəskin iyli, zəhərli qazdır. Ərimə temperaturu - 101°C, qaynama temperaturu isə -34°C-dir. Xloru, ilk dəfə almanlar qərb cəbhəsində İpr şəhərində, 1915-ci il aprel ayının 22-də kimyəvi silah kimi (15 min əsgər zəhərlənmiş, 5000 əsgər isə həlak olmuşdur) tətbiq etmişlər.

Maye xlor sarı rəngli, havadan 2,5 dəfə ağır qazdır. Xlor karbon, azot, oksigen və nəcib qazlardan başqa bütün bəsit maddələr ilə bilavasitə birləşir. Şam, xlor mühitində HCl və karbon (qurum) əmələ gətirməklə şiddətlə tüstülənən alovla yanır.

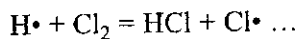
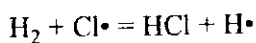
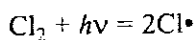
Üzvi həlledicilərdə xlor asan həll olur. Bir həcm suda 2 həcm  $\text{Cl}_2$  həll olur və alınan məhlul xlorlu su adlanır. Xlorlu suyu soyutduqda xlorun hidratı  $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  əmələ gəlir.

Xlor və ondan sonra gələn halogenlərdə atomların həyəcanlanmış vəziyyəti, elektronların d-yarımsəviyyəsinə keçməsi ilə əlaqədardır. Bu isə onları flüordan fərqləndirir. Əgər flüor üçün yeganə oksidləşmə dərəcəsi (-1)-dirsə, xlor, brom, yod üçün (-1) daha davamlı vəziyyət olduğu halda, digər oksidləşmə dərəcələri də (+1), (+3), (+5), (+7) və (+4, +6) mövcuddur.

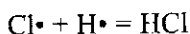
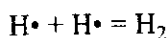
Əridilmiş natrium, xlorada göz qamaşdırıcı qığılcımlarla yanır və qabın divarlarına ağ rəngli NaCl çökür:



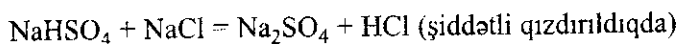
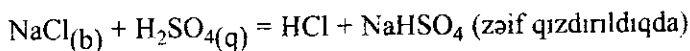
**Birləşmələri.** Xlor hidrogenlə işıq şüalarının təsiri altında şiddətlə reaksiyaya girir. Reaksiya zəncirvari mexanizm ilə gedir:



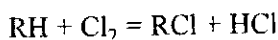
Eyni tipli atomar elementlərin rekombinasiyası zəncirin qırılması və prosesin başa çatması ilə nəticələnir:



Zəncirvari reaksiyaların mexanizmini ilk dəfə akademik N.N.Semenov təklif etmiş və buna görə də Nobel mükafatına layiq görülmüşdür. Sənayedə HCl, elementlərindən sintez edilməkdən başqa, həm də qatı sulfat turşusu ilə NaCl (bərk) qarşılıqlı təsirdən alınır:



Hidrogen xlorid, eyni zamanda üzvi sintez proseslərində əlavə məhsul kimi də alınır:



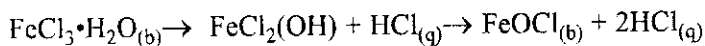
Sumqayıtda fəaliyyət göstərən xlor üzvi sintez elmi tədqiqat institutunda bu üsul ilə xlorüzvi birləşmələrin sintezi prosesində HCl alınır.

HCl, havada tüstülənən qazdır. Tüstülənmə zamanı o, havadakı su buxarları ilə qarşılaşaraq, xlorid turşusu damcıları yaradır. Bir həcm suda 450-500 həcm HCl həll olur və maksimal olaraq 37% qatılıqlı xlorid turşusu əmələ gətirir ( $\rho = 1,19 \text{ q/sm}^3$ ).

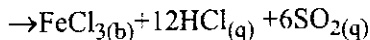
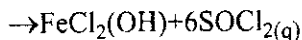
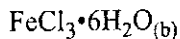
Xlorid turşusu qüvvətli turşu olduğundan əksər metallar, metal oksidləri və əsaslarla reaksiyaya girərək duzlar ( xloridlər) əmələ gətirir.

Xloridlər, əsasi (NaCl, MgCl<sub>2</sub> və s.), amfoter (AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> və s.) və turşu (PCl<sub>5</sub>, CCl<sub>4</sub> və s.) təbiətli olmaqla üç qrupa bölünürlər. Onların əksəriyyəti suda yaxşı həll olur. Suda pis həll olan xloridlər sırasına AgCl, PbCl<sub>2</sub>, CuCl, HgCl<sub>2</sub> daxildir.

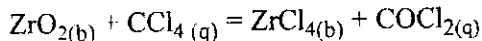
Susuzlaşdırılmış halogenidlər bir sıra kimyəvi sintez proseslərinin ilkin reagentləri sırasına daxildir. Lakin (+3) oksidləşmə dərəcəli halogenidlərin tərkibindən qalıq suyu kənar etmək çox çətin işdir. Bu proseslər zamanı hidroliz baş verir və son reaksiya məhsulu kimi oksohalogenidlər əmələ gəlir:



Bu halda hidrolizin qarşısını almaq üçün proses qızdırılmış boruda hidrogenhalogenid qazının və ya tionil xloridin iştirakı ilə aparılır və nəticədə məqsədəuyğun olaraq, quru duz və qaz halında HCl və SO<sub>2</sub> alınır:



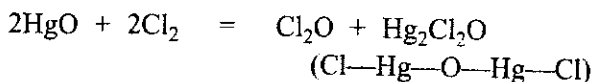
Susuz halogenidləri eyni zamanda metal oksidlərinin CCl<sub>4</sub> və kömürün iştirakı ilə quru Cl<sub>2</sub> ilə qarşılıqlı təsirdən almaq olar:



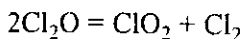
Dünyada hər il kimya sənayesinin ehtiyacları üçün milyonlarla ton xlorid turşusu istehsal edilir. Xlorid turşusunun duzları da geniş tətbiq sahəsinə malikdirlər. Belə ki natrium xloriddən xammal kimi xlor, HCl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> istehsalında istifadə edilir. NaCl yeyinti sənayesinin əvəzedilməz məhsuludur.

**Oksigenli birləşmələri.** Halogenlər oksigenlə birbaşa reaksiyaya girmirlər və ona görə də onları dolayı üsullarla alınır. Xlorun oksidləri arasında nisbətən sabit olanları - Cl<sub>2</sub>O, ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

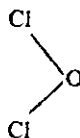
Cl<sub>2</sub>O, 0°C temperaturunda cıvə (II) oksidinə xlorla təsir etdikdə alırlar:



Cl<sub>2</sub>O tünd sarı rəngli, kəskin iyli, zəhərli, partlayıcı qazdır ( $t_{\text{er}} = -116^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{qay}} = 2^\circ\text{C}$ ). Otaq temperaturunda tədricən parçalanır.



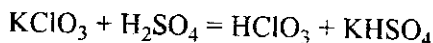
Quruluşu bucaq şəkillidir,  $\angle \text{ClOCl} = 111^\circ$ ,  
 $d(\text{O}-\text{Cl}) = 0,17\text{nm}$ .



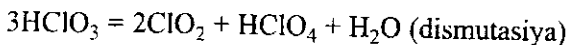
Cl<sub>2</sub>O suda həll olaraq HClO - hipoxlorid turşusu əmələ gətirir:



ClO<sub>2</sub> aşağıdakı reaksiyalar üzrə alınır:

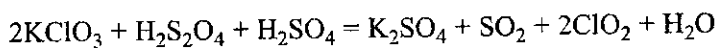


Alınmış xlorat turşusu HClO<sub>3</sub>, davamsız olduğu üçün parçalanır:

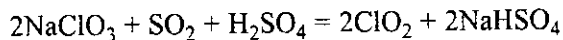




$\text{ClO}_2$ -nin digər alınma üsulu turş mühitdə zəif reduksiyaedici olan  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ilə bertole duzunun -  $\text{KClO}_3$  qarşılıqlı təsirinə əsaslanır:

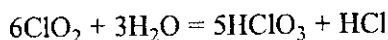
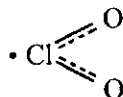


Sənayedə  $\text{ClO}_2$  aşağıda göstəriləndiyi kimi alınır:



$\text{ClO}_2$  qonur rəngli, kəskin iyli, zəhərli, partlayıcı qazdır ( $t_{\text{ər}} = -59^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{qay}} = 11^\circ\text{C}$ ). Bucaq quruluşudur ( $\angle \text{OClO} = 117^\circ$ ,  $d(\text{Cl}-\text{O}) = 0,149\text{nm}$ ), tək elektronu olduğundan paramaqnit xassəli maddədir.

Suda həll olduqda iki cür turşu əmələ gətirir:

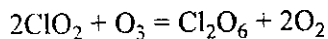


Qələvi məhlulunda  $\text{ClO}_2$  disproporsionlaşaraq xlorit və xloratlar əmələ gətirir:

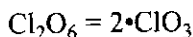


$\text{ClO}_2$  ağardıcı və dezinfeksiyaedici maddə kimi istifadə edilir.

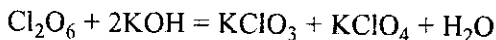
$\text{Cl}_2\text{O}_6$  aşağıdakı rəaksiya üzrə alınır:



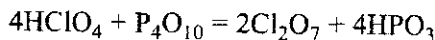
Otaq şəraitində  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  qırmızı qonur rəngli, özlü mayedir ( $t_{\text{ər}} = 3,5^\circ\text{C}$ ). Davamsız maddə olduğundan ərimə prosesində  $\text{ClO}_2$  və  $\text{O}_2$  alınmaqla parçalanmağa başlayır. Qaz fazasında parçalanma prosesi aşağıdakı kimi gedir:



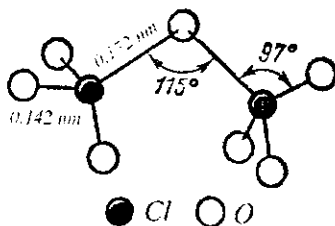
$\text{Cl}_2\text{O}_6$  qələvi məhlullarında disproporsionlaşır:



Xlor oksidi (VII) -  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  və ya perxlorat anhidridini, perxlorat turşusunun  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ilə susuzlaşdırılmasından alırlar:

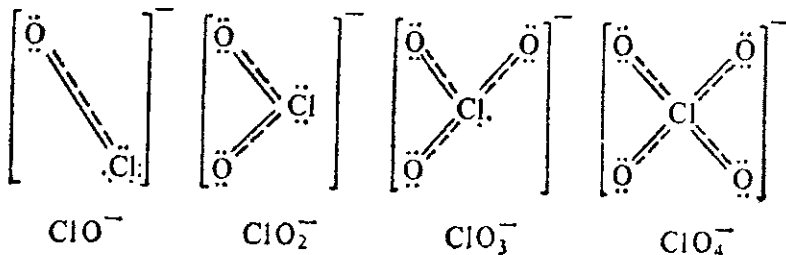


$\text{Cl}_2\text{O}_7$  yağə bənzər mayedir ( $t_{\text{qay}} = 83^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{don}} = -90^\circ\text{C}$ ),  $120^\circ\text{C}$  temperatura qədər qızdırdıqda partlayır. Xlorun digər oksidlərinə nisbətən davamlıdır. Su ilə  $\text{HClO}_4$  - perxlorat turşusu əmələ gətirir.



Şək.10.  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  molekulunun quruluşu

Xlorun  $\text{HClO}$  hipoxlorit,  $\text{HClO}_2$  - xlorit,  $\text{HClO}_3$  - xlorat və  $\text{HClO}_4$  - perxlorat kimi oksigenli turşuları məlumdur. Bu turşular sırasında, quruluş vahidində oksigenin miqdarı artdıqca turşuluq xassələri qüvvətlənir, oksidləşdirici xassələr isə zəifləyir. Bu isə xlorun uyğun oksoanionlarının quruluşunun xüsusiyyətləri ilə bağlıdır:



Göründüyü kimi bu anionlarda mərkəzi xlor atomu  $sp^3$  hibrid vəziyyətindədir və bölünməmiş elektron cütlərinin sayı azaldıqca tetraedrin quruluşundakı əyinti azalır və artıq  $ClO_4^-$  ionunun quruluşu düz tetraedre uyğun olur.

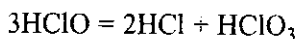
$ClO^- \rightarrow ClO_2^- \rightarrow ClO_3^- \rightarrow ClO_4^-$  sırasında  $\pi$ -bağlanmanın rolu artdığından  $d(Cl-O)$  kiçilir və oksigenlə xlorun arasındakı əlaqə möhkəmlənir. Quruluş və energetik faktorlar göstərilən sırada oksoanionların stabilləşməsinə səbəb olduğundan, oksidləşdirici xassələr zəifləyir. Eyni zamanda, həmin sırada oksigen atomlarının sayı artdıqca elektron buludları mərkəzi atoma tərəf daha çox cəzb olunmuş olur və buna görə də  $H-O$  əlaqəsinin ionluğu artmış olur.

HClO - hipoxlorit turşusu aşağıdakı kimi alınır:

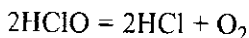


Hipoxlorit turşusunun ancaq sulu məhlulu davamlıdır. Zəif turşudur:  $K = 3,4 \cdot 10^{-8}$ . Alınmış məhlulda xlorid turşusunu hipoxlorit turşusundan ayırmaq üçün  $CaCO_3$  və ya  $HgO$  əlavə edilir. Bu zaman xlorid turşusu göstərilən maddələr ilə reaksiyaya daxil olaraq  $CaCl_2$  və  $HgCl_2$  əmələ gətirir. Zəif turşu olan hipoxlorit turşusu reaksiyaya daxil olmur.  $Cl_2O$ , hipoxlorit turşusunun anhidrididir.

Sulu mühitdə HClO disproporsiya edir:



Bu reaksiya hipobromid və hipoyodid üçün daha xarakterdir. Qızdırıldıqda hipoxlorit turşusu çox tez parçalanır:

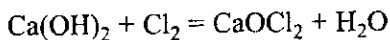


HClO qüvvətli oksidləşdiricidir. O, sərbəst yodu yodata qədər oksidləşdirir.

$HClO \rightarrow HBrO \rightarrow HIO$  istiqamətində oksidləşdirici xassələr zəifləyir. Hipoxlorit turşusunun duzları hipoxloritlər adlanır:



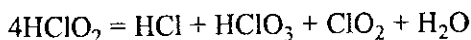
KOCI və NaOCI məhlulları javel suyu adlanır.  $\text{CaOCl}_2$  - ağardıcı və ya xlorlu əhəng adı altında məlumdur. Onu aşağıdakı kimi almaq olar:



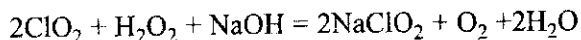
$\text{CaOCl}_2$  iki turşunun xlorid və hipoxlorit turşularının qarışığıdır -  $\text{CaCl}_2 + \text{Ca(OCl)}_2$ .

Ağardıcı əhəng, bitki liflərinin ağardılmasında və dezinfeksiya işlərində geniş tətbiq edilir.

$\text{HClO}_2$  - xlorit turşusu, sərbəst halda davamsızdır. Müvafiq anhidridi məlum deyil. Sulu məhlulda orta qüvvəli turşudur:  $K = 1,1 \cdot 10^{-2}$ . Xlorit turşusu aşağıda göstəriləni kimi parçalanır:

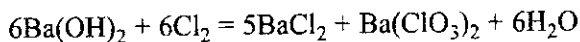


Xlorit turşusunun duzlarını - xloritləri aşağıdakı kimi almaq olar:



Xlorit turşusunun ən çox işlənən duzu  $\text{NaClO}_2$  - natrium xloritdir.

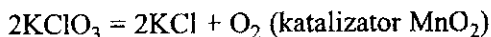
$\text{HClO}_3$  - xlorat turşusu stabil deyildir, o, disproporsionlaşaraq  $\text{ClO}_2$  və  $\text{HClO}_4$  əmələ gətirir.  $\text{HClO}_3$  tam dissosiasiya edir, qüvvətli birəsaslı turşudur. Onu duzlarından alırlar:



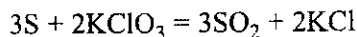
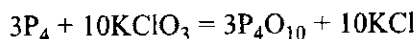
Duzları isti qələvi məhlulundan xlor buraxıldıqda alınır:



$\text{KClO}_3$  - bertole duzu qızdırıldıqda parçalanır:

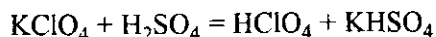


Xlorat turşusunun duzları məhlulda oksidləşdirici deyillər. Quru halda isə qüvvətli oksidləşdirici xassə göstərirlər:



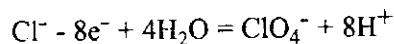
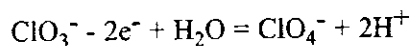
Bertole duzu  $\text{KClO}_3$  barıt, kibrit, partlayıcı maddələr istehsalında geniş tətbiq edilir.

$\text{HClO}_4$  - perxlorat turşusu sərbəst halda məlumdur. O, havada tüstülənən mütəhərrik mayedir. Perxlorat turşusunu,  $\text{KClO}_4$  ilə  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qarışığını aşağı temperaturda qovmaqla alırlar:

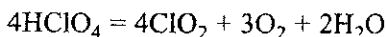


$\text{HClO}_4$  hidrogen əlaqəsi hesabına dimerləşir  $(\text{HClO}_4)_2$  :

Perxlorat turşusunu və onun duzlarını platin anod üzərində xloratları və ya xloridləri elektrokimyəvi oksidləşdirməklə alırlar:



Susuz  $\text{HClO}_4$  olduqca qüvvətli oksidləşdiricidir. Qızdırıldıqda asanlıqla parçalanır:

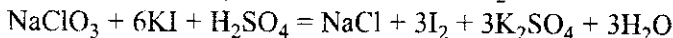
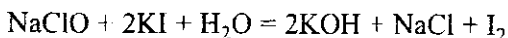


Qüvvətli turşulardan biri olan  $\text{HClO}_4$  məhlulu soyudulduqda  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristalhidratlarını əmələ gətirir və onlara  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$  kimi baxmaq olar.

Perxlorat turşusunun duzu olan  $\text{KClO}_4$ , bertole duzunun katalizatorsuz termiki parçalanmasından almaq olar. Digər perxloratları metalların əsaslarına və ya karbonatlarına perxlorat turşusu ilə təsir etməklə alırlar. Əksər metalların perxloratları suda yaxşı həll olur. Az həll olan duzlar  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{RbClO}_4$ ,  $\text{CsClO}_4$ . Susuz  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (texniki adı anqidron) şiddətli surətdə suyu özünə çəkir. Texnikada susuzlaşdırıcı kimi geniş tətbiq edilən anqidron, qızdırıldıqda suyunu itirir və yenidən susuzlaşdırıcı agent kimi istifadə olunur. Perxlorat məhlulları oksidləşdirici xassə göstərmədikləri halda, quru perxloratlar şiddətli oksidləşdiricilərdir.

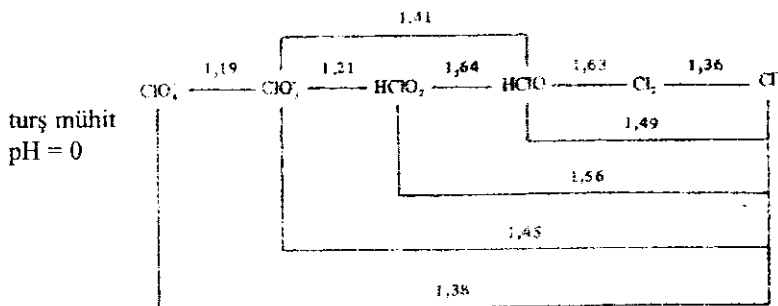
$\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$  sırasında birləşmələrin davamlılığı və turşu xassələri güclənir. Həmin sırada Cl - O əlaqəsinin uzunluğu uyğun olaraq kiçildiyindən (0,170; 0,164; 0,157; 0,145nm) oksidləşdirici xassələr zəifləyir

Bu xüsusiyyətləri aşağıdakı reaksiyalardan görmək olar:

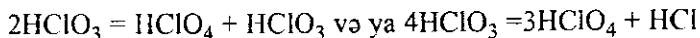
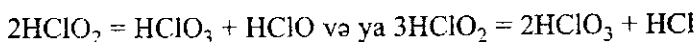
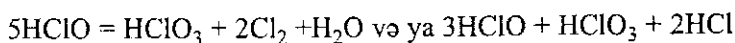


Göründüyü kimi birinci reaksiya neytral mühitdə getdiyi halda, ikinci reaksiya ancaq turş mühitdə gedir.

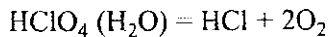
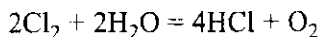
İndi isə sulu mühitdə oksihalogenat ionlarının iştiağı ilə gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında baş verən kimyəvi çevrilmələri nəzərdən keçirək. Bunun üçün  $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  sistemini götürək. Ən sadə halda bu sistem üçün turş mühitdə redoks potensiallarının ( $E^\circ$ , V) sxemi aşağıdakı kimidir:



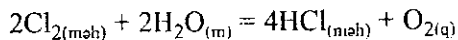
Verilmiş sxemdən görüldüyü kimi termodinamiki nöqtəyindən nəzərdən  $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$  sistemində aşağıda göstərilən çevrilmələr baş verməlidir:



Digər tərəfdən sxemdə göstərilmiş bütün potensialların qiyməti oksigenin redoks potensialına ( $E^\circ = +1,26 \text{ V}$ ) nisbətən daha yüksək olduğundan, burada iştirak edən hər bir birləşmə suyu oksidləşdirməlidir:



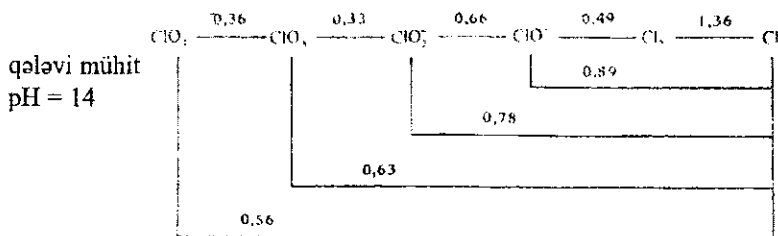
Bütün bunları nəzərə alaraq, qeyd etməliyik ki, turş mühitdə su ilə xlorun qarşılıqlı təsirinin yekun tənliyi aşağıdakı kimi olmalıdır:



Bu sistemdə termodinamiki nöqteyi nəzərdən yeganə davamlı Cl<sup>-</sup> ionudur.

Qələvi mühitdə hidrogen ionlarını da daxil edən yarımreaksiyaların potensiallarının qiymətləri kiçilir. Yalnız molekulyar xlorun xlor ionuna çevrilmə potensialı ( $E^{\circ}_q$ , V) dəyişməz qalır:

Sxemdən görüldüyü kimi qələvi mühitdə təkcə oksoxlorat ionları deyil molekulyar xlor da disproporsionlaşır:

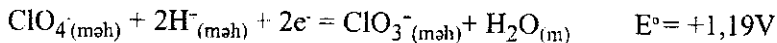


Beləliklə əgər turş mühitdə xlor suyu oksidləşdirirsə, qələvi mühitdə həm xlor və həm də oksoxlorat anionları hidroksil ( $E^{\circ} = 0,40$  V) ionlarını oksidləşdirməlidirlər:

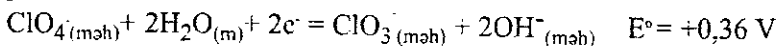


Yuxarıda verilmiş sxemlərə əsasən perxlorat ionunun turş və qələvi mühitdə oksidləşdirici xassələrini müqayisə etsək görürük ki, bu ion termodinamiki nöqteyi-nəzərdən turş mühitdə daha qüvvətli oksidləşdiricidir:

pH=0:



pH=14:



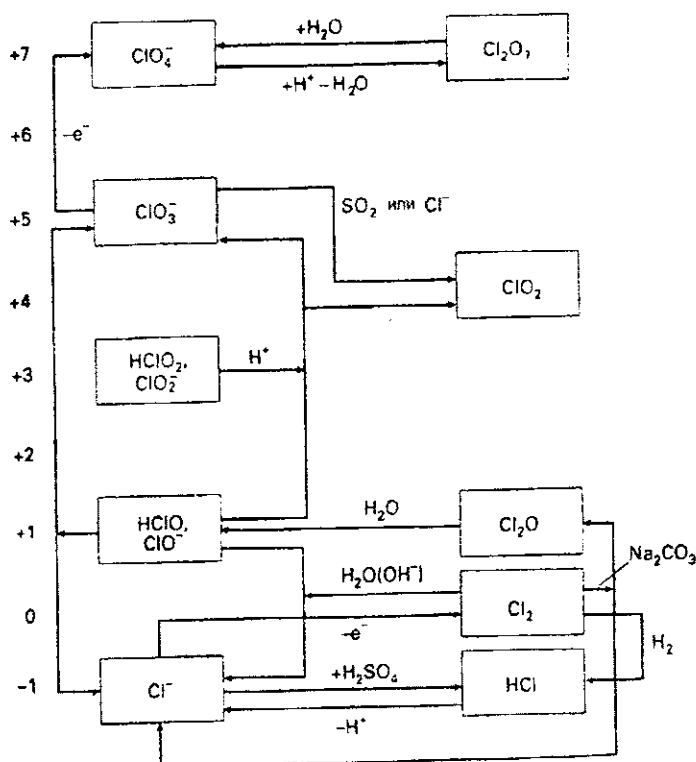


Həmin sxemlər üzrə bütün oksoanionların oksidləşdirici xassələrinin müqayisəsi onların turş mühitdə əsasi mühitə nisbətən daha qüvvətli oksidləşdirici olmalarına dəlalət edir.

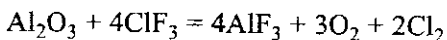
Aşağıda göstərilən sxemdə xlorun müxtəlif oksidləşmə dərəcəli bir sıra oksigenli birləşmələrinin çevrilmələri əks olunmuşdur.

Xlorun halogenlərlə birləşmələri ( halogenlərarası və ya interhaloid)  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrCl}$ ,  $\text{ICl}$  məlumdur. Bu birləşmələr bəsit maddələrin qarşılıqlı təsirindən alınır. Şiddətli oksidləşdiricilərdir.

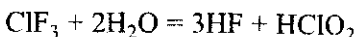
$\text{ClF}$  - xlorflüorid rəngsiz qazdır ( $t_{\text{ər}} = -154^\circ\text{C}$  ,  $t_{\text{qay}} = -101,1^\circ\text{C}$ ).  $\text{ClF}_2^-$  anionunu əmələ gətirir. Xətti quruluşudur  $d(\text{Cl}-\text{F}) = 0,163 \text{ nm}$ .  $\text{ClF}_3$ , polyar, T şəkilli quruluşa malik maddədir. VƏ üsulu üzrə  $\text{sp}^3\text{d}^2$



hibrid halına uyğundur.  $\text{ClF}_4^-$  anionunu əmələ gətirir.  $\text{ClF}_3$  qüvvətli oksidləşdiricidir, şüşə, pambıq,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  və s. onun buxarlarında yanır:



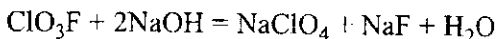
Halogenlər arası birləşmələr hidroliz edirlər:



Bu tipli molekulların quruluşu Qlespi üsulu ilə asan izah edilir. Bu üsula əsasən fərz edilir ki, hər bir elektron cütü elektron buludu əmələ gətirir və bu buludlar bir-birini dəf edərək uzaqlaşdırır. Elektron cütlərinin sayından asılı olaraq aşağıdakı quruluşlar verilir: 2 cüt olduqda -xətti, 3 cüt olduqda üçbucaq, 4 cüt olduqda tetraedr, 5 cüt olduqda triqonal piramid, 6 cüt olduqda oktaedr, 7 cüt olduqda yeddi təpəli düzülüş.

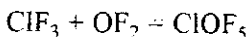
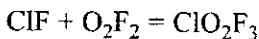
Qeyd etmək lazımdır ki, bu düzülüşlərdə əlaqələrin yaranmasında iştirak etməyən və bölünməyən elektron cütləri, mərkəzi atomun elektromənfilik dərəcəsi və s. amillərə təsir edir.

Xlorun okso-halogenli birləşmələri də məlumdur:  $\text{ClO}_3\text{F}$ ,  $\text{ClO}_2\text{F}_3$ ,  $\text{ClOF}_5$ .  $\text{ClO}_3\text{F}$  xlor trioksoflüorid adı şəraitdə rəngsiz qazdır ( $t_{\text{er}} = -148^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{qay}} = -46,8^\circ\text{C}$ ). Yüksək termiki davamlılığa ( $500^\circ\text{C}$  -yə qədər) malik, turşu xassəli maddədir:



Qüvvətli oksidləşdiricidir.

$\text{ClO}_2\text{F}_3$  və  $\text{ClOF}_5$  davamsız qazlardır. Xloralüoridlərin oksigen flüoridlə oksidləşməsindən alınır:



**Tətbiqi.** Sərbəst xlor üzvi sintezdə, xlorid turşusu, həlledici, monolif, zəhərli kimyəvi maddələr və s. istehsalında, hipoxlorit və xloritlər kağız kütləsi və parçalar üçün ağardıcı və dezinfeksiyaedici kimi, perxloratlar partlayıcı maddələr və raket texnikasında geniş tətbiq edilir. Bir sıra xloridlər üzvi sintezdə katalizator kimi işlədilir. KCl - gübrə, NaCl isə yeyinti sənayesinin əvəzilməz tərkib hissəsidir.

## BROM YARIMQRUPU ELEMENTLƏRİ



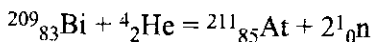
Brom 1826-cı ildə fransız alimi Antuan Jerar Balar tərəfindən kəşf edilmişdir. Yeganə maye qeyri-metaldır. Brom yunanca "bromos" sözündən olub, kəskin iyli (üfunətli) deməkdir.

Yod 1811-ci ildə fransız alimi, kimyaçı-texnoloq Bernard Kurtua tərəfindən kəşf olunmuş, mənası tünd-göy və ya bənövşəyidir.

Brom Br, yod I və astat At tam elektron analoglarıdır. Onların valent elektron quruluşu  $ns^2np^5$  kimidir.

F→Cl→Br→I→At sırasında əlaqələrin yaranmasında d- və f-orbitallarının rolu artır. Məhz buna görə də yüksək oksidləşmə dərəcələrində tipik elementlər ilə brom yarımqrupu elementləri arasındakı fərq xeyli artmış olur. Brom yarımqrupu elementləri -1, +1, +3, +5 və +7 oksidləşmə dərəcələri göstərilər. Brom və onun analogları qeyri-metallardır. Baş kvant ədədinin qiyməti artdıqca digər p-elementləri kimi qeyri-metallıq xassələri zəifləyir. Elə bu səbəbdən də Br→I→At sırasında ionlaşma potensialları azalır və elektrona hərislik zəifləyir. Yod və astat amfoterlik xassələrinə malikdirlər.

Astat 1940-cı ildə ABŞ-nın Berkli Universitetində, siklotronda  $^{209}_{83}\text{Bi}$   $^4_2\text{He}$  hissəciklərlə bombardıman etməklə almışlar (E.Seqre, T.Korson və U.Mak-Kenzi):



Astat sözü yunan sözü olub, mənası davamsız deməkdir.

**Təbiətdə yayılması.** Bromun təbiətdə iki stabil izotopu mövcuddur:  $^{79}_{35}\text{Br}$  (50,56%) və  $^{81}_{35}\text{Br}$  (49,44%). Onun çoxlu sayda süni radioaktiv izotopları mövcuddur. Bunlardan xüsusi maraq kəsb edəni  $^{80}_{35}\text{Br}$  izotopudur. Bu izotop, İ.V.Kurçatov və onun əməkdaşları tərəfindən, nüvə izomerliyi prosesləri öyrənilərkən kəşf edilmişdir.

$^{82}_{35}\text{Br}$  izotopu ( $T_{1/2} = 5,87$  saat) radiokimyəvi tədqiqatlarda geniş tətbiq edilir.

Yodun bir təbii stabil izotopu  $^{127}_{53}\text{I}$  vardır. Onun təbii radioaktiv izotopu olan  $^{125}_{53}\text{I}$  çevrilmə məhsulu kimi rast gəlinir. Yodun süni radioaktiv izotoplarından  $^{131}_{53}\text{I}$  və  $^{133}_{53}\text{I}$  təbabətdə geniş istifadə edilir.

Bromun Na, K, və Mg duzları dəniz suyunda (0,006%), bəzi metalların bromidləri bir sıra göllərin, yeraltı duz yataqlarının tərkibinə daxildir. Tərkibində 170-700 mq/l brom olan yeraltı buruq suları sənaye əhəmiyyətli hesab olunur. Dəniz sularında yodun miqdarı ( $5 \cdot 10^{-6}\%$ ) bromla nisbətən çox azdır. Bəzi yeraltı buruq sularının tərkibində (Abşeron neft buruq sularında) 10-50 mq/l yod vardır. Dənizlərdə su yosunlarında yod qatılaşıaraq toplanır. Çili və Boliviya şoranın ( $\text{NaNO}_3$ ) tərkibində yod,  $\text{KIO}_3$  və  $\text{KIO}_4$  şəklində (0,1%) rast gəlinir. Ən ağır halogen olan astat, təbiətdə praktiki olaraq tapılmır. Cüzi miqdarda At, uran və toriumun təbii radioaktiv parçalanma məhsullarında rast gəlinir. İyirmidən çox izotopu olan astatın ən uzun ömürlü izotopu  $^{210}_{85}\text{At}$  ( $T_{1/2} = 8,3$  saat).

**Alınması.** Laboratoriyada brom və yod, xlorla analogi olan üsullarla yəni  $\text{HBr}$  və  $\text{HI}$  müxtəlif oksidləşdiricilərin təsirindən alırlar. Sənayedə isə brom almaq üçün oksidləşdirici kimi xlor tətbiq edilir. Bunun üçün bromlu təbii sular natrium xloriddən təmizlənir, sonra isə xlorla işlənir. Ayrılan brom hava axını ilə qovularaq, dəmir yonqarları ilə udulur. Bu məqsədlə bəzi hallarda  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  məhlullarından istifadə edilir. Məsələn,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  məhlulundan istifadə etdikdə  $\text{NaBrO}$  və  $\text{NaBr}$  qarışığı alınır. Alınan qarışıqdan turş mühitdə brom ayrılır.

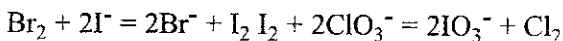
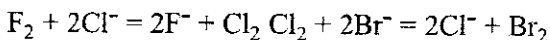
Sərbəst yod almaq üçün yodlu sular ( $\text{NaI}$ ) xlor ilə oksidləşdirilir və alınan yod kömürlə adsorbsiya edilir. Bu məqsədlə ionitlər və ya ekstraksiya üsulları da tətbiq edilir. Brom yarımqrupu elementlərinin bəzi xassələri 1 saylı cədvəldə təqdim edilmişdir.

Halogenlərin molekulu ikiatomludur.  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{I}_2$  istiqamətində  $\text{E}_2$  molekunun dissosiasiya enerjisinin kiçilməsi, xarici elektron buludlarının örtülmə dərəcəsinin azalması ilə əlaqədardır.

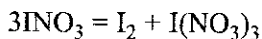
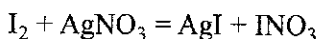
Brom və yod üzvi həlledicilərdə (CS<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, dietilefiri, xloroform, benzol və s.) suya nisbətən yaxşı həll olurlar. Bu maddələr brom və yodu sulu məhlullardan ayırmaq üçün istifadə edilir. Elementar astat da üzvi həlledicilərdə həll olur. AgAt birləşməsi suda həll olmur və bu xassəsinə görə o, yoda oxşayır.

Elementlərin kimyəvi aktivliyi F→Cl→Br→I istiqamətində azalır. Astat həm qeyri-metallar kimi - AgAt, AgAtO<sub>3</sub> (AgIO<sub>3</sub> oxşar) birləşmələrini, və həm də metallar kimi H<sub>2</sub>S-lə reaksiyaya girərək At<sub>2</sub>S çöküntüsünü əmələ gətirir.

Brom hidrogenlə qızdırıldıqda, yod isə şiddətlə qızdırıldıqda reaksiyaya girərək hidrogenhalogenidlər əmələ gətirir. F<sub>2</sub>→Cl<sub>2</sub>→Br<sub>2</sub>→I<sub>2</sub> sırasında oksidləşdirici xassələr zəifləyir.

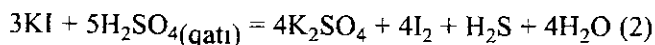


Cl→Br→I istiqamətində qeyri-metallıq xassələri zəifləyir. Artıq yod üçün az da olsa metallıq xassələr xarakterdir. Məsələn etil spirti mühitində 0°C -dən aşağı temperaturda yod AgNO<sub>3</sub> ilə aşağıdakı kimi reaksiyaya girərək I(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> əmələ gətirir:

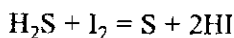


I<sup>3+</sup> ionunun daha davamlı duzları da məlumdur: I<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, I(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, I(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, IPO<sub>4</sub>. Bu duzların susuz mühitdə elektroliz zamanı I<sup>3+</sup> ionları katod zonasında yığılır.

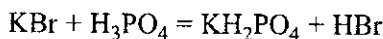
**Birləşmələri.** Brom yarımqrupu elementlərinin hidrogenli birləşmələrini, müvafiq duzlara qatı sulfat turşusu ilə təsir etməklə almaq mümkün olmur, çünki bu zaman oksidləşmə- reduksiya reaksiyası əvəz etmə reaksiyasına üstün gəlir:



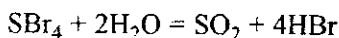
İkinci reaksiyada alınan su sulfat turşusunu durulaşdırır və nəticədə S və  $\text{SO}_2$  ayrılmağa başlayır:



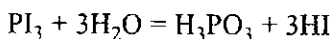
Göstərilən üsul ilə HBr və HI almaq üçün, oksidləşdirici xassələrə demək olar ki, malik olmayan ortofosfat turşusundan istifadə etmək olar:



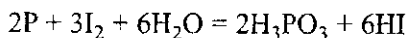
Qeyd etmək lazımdır ki qeyri-metal halogenidlərinin əksəriyyəti sulu mühitdə hidrolizə uğrayaraq hidrogenhalogenidlər əmələ gətirir:



HBr və HI almaq üçün fosfor bromidin və fosfor yodidin hidrolizi reaksiyasından istifadə edirlər:

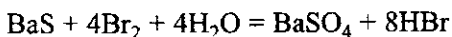


HI almaq üçün  $\text{PI}_3$  xüsusi olaraq sintez etmək tələb olunmur. Bunun üçün yod, qırmızı fosfor qarışığına su ilə təsir etmək kifayət edir:



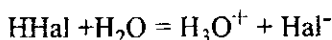
Bu reaksiyalar nəticəsində alınan fosforit turşusu oksidləşdirici olmadığından, verilmiş üsul ilə təmiz HI almaq mümkün olur.

Barium sulfidin bromlu su ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində də HBr almaq olur:



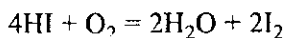
Brom və yod hidrogenlə flüor və xlorə nisbətən çox zəif reaksiyaya daxil olur və proses nəticəsində tarazlıq halında olan qaz qarışığı yaranır. Bu üsul ilə təmiz hidrogenbromid və hidrogenyodid sintez etmək üçün, prosesi 200-250°C temperaturda, heterogen platin katalizatorlarının iştirakı ilə hidrogen artıqlığı mühitində aparmaq lazımdır.

HBr və HI suda HCl kimi yaxşı həll olurlar. 0°C temperaturda 1həcm suda 500 həcm HCl, 600 həcm HBr və 425 həcm HI (10°C) həll olur:



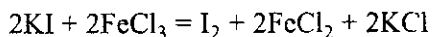
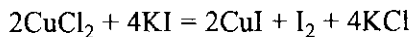
Hidrogen halogenidlərin sulu məhlulları qüvvətli turşulardır. Əksər bromid və yodidlər suda yaxşı həll olurlar. Lakin AgI, PbI<sub>2</sub>, BiI<sub>3</sub> kimi bir sıra halogenidlər suda pis həll olur.

Hidrogen halogenidlərin hamısı Hal<sup>-</sup> ionu hesabına reduksiyaedicidirlər. HCl@HBr@HI sırasında reduksiyaedicilik xassələri güclənir. Məsələn HI məhlulu havada saxlanıldıqda yod ayıraraq qonurlaşır:



Bu tipli reaksiya HBr ilə daha zəif gedir.

I<sup>-</sup> ionları eyni zamanda bir sıra metal ionlarının köməyi ilə də oksidləşir:



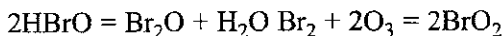
Bu səbəbdən də bir sıra metal yodidləri sulu məhlulda mövcud ola bilmirlər.

Sulu məhlullarda hidrogen flüorid müstəsna olmaqla, bütün hidrogenhalogenidlər təmamilə ionlara dissosiasiya edirlər.

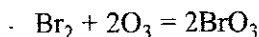


**Oksigenli birləşmələri.** Brom üçün  $\text{Br}_2\text{O}$ ,  $\text{BrO}_2$ ,  $\text{BrO}_3$ , yod üçün isə  $\text{I}_2\text{O}_5$ ,  $\text{I}_2\text{O}_4$ ,  $\text{I}_4\text{O}_9$  oksidləri məlumdur.

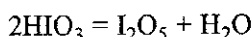
$\text{Br}_2\text{O}$  hipobromit turşusunun parçalanmasından,  $\text{BrO}_2$  isə bromla ozonun qarşılıqlı təsirindən alınır:



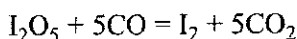
Sonuncu reaksiya elektrik boşalması zamanı əmələ gəlir. Bu zaman eyni zamanda  $\text{BrO}_3$  də əmələ gəlir:



Yodat anhidridi -  $\text{I}_2\text{O}_5$ , yodat turşusunun  $240^\circ\text{C}$  temperaturda tədricən qızdırılması zamanı alınır:

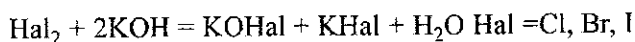


$\text{I}_2\text{O}_5$  rəngsiz kristallik maddədir. Orta qüvvəli oksidləşdiricilər sırasına daxildir. O, dəm qazını karbon (IV) oksidinə qədər oksidləşdirir:



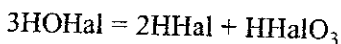
Miqdarı analizdə bu reaksiyadan dəm qazının miqdarını təyini üçün istifadə edirlər.

Brom və yodun aşağıdakı oksigenli turşuları məlumdur:  $\text{HBrO}$ ,  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HIO}$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$  (ortoperyodat turşusu).

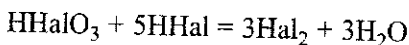


Sərbəst halda  $\text{HHalO}$  davamsız, duru sulu məhlulları isə davamlıdır.  $\text{HClO} \rightarrow \text{HBrO} \rightarrow \text{HIO}$  sırasında turşuların qüvvətliliyi azalır və müvafiq olaraq  $K = 3,4 \cdot 10^{-8}$ ;  $2 \cdot 10^{-9}$ ;  $1 \cdot 10^{-11}$  bərabər olur.

HOI hətta əsas kimi də HO—I dissosiasiya edir və onun əsasi xassələri turşu xassələrinə nisbətən daha üstündür. HOHal sulu məhlulda disproporsiya edirlər:

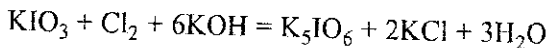
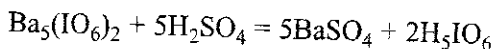
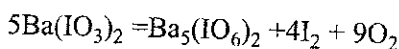


Bu reaksiya Cl@Br@I sırasında asanlaşır. İkinci mərhələdə halogen ayrılır:



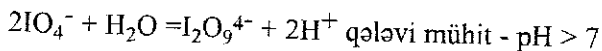
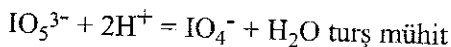
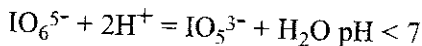
HHalO turşularının duzları müvafiq turşulara nisbətən daha davamlıdır. Yodat turşusunun da duzları davamlı maddələrdir.

H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> ortoperyodat turşusu beş əsaslı turşudur. Bu turşu aşağıdakı üsullar ilə alınır:

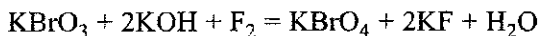


Yodatların elektrokimyəvi oksidləşməsindən də peryodatlari almaq olar. H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> hiqroskopik, kristal maddədir (t<sub>qr</sub> = 130°C ). Sulu məhlulu zəif turşudur, K<sub>1</sub> = 5 • 10<sup>-4</sup>, K<sub>2</sub> = 2 • 10<sup>-7</sup>, K<sub>3</sub> = 10<sup>-15</sup>.

Məhlulda pH - dan asılı olaraq orto-, mezo-, meta- və diperyodatlari alınır: IO<sub>6</sub><sup>5-</sup>, IO<sub>5</sub><sup>3-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, I<sub>2</sub>O<sub>9</sub><sup>4-</sup>.



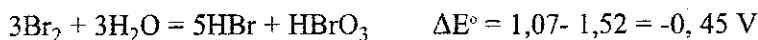
Tetraoksobromatlar (VII) - perbromatlar, bromatların qələvi mühitdə qüvvətli oksidləşdiricilərlə oksidləşməsi nəticəsində alırlar:



Perbromat ionu digər perhalogenid ionlarına nisbətən ən qüvvətli oksidləşdiricidir. Perbromat anionunun oksidləşdirici xassələrinin halogenlərin analogi birləşmələr sırasından kənara çıxması, dördüncü dövrün p-elementlərinin ümumi anomaliyasına uyğun gəlir. Perxlorat  $\text{ClO}_4^-$  və peryodat  $\text{IO}_4^-$  ionlarının hələ XIX əsrdə məlum olmasına baxmayaraq, perbromat ionu  $\text{BrO}_4^-$  yalnız 1960-cı illərin sonunda kəşf olunmuşdur. Bu fərq bir daha 4-cü dövr elementlərinin ali oksidləşmə dərəcələrində davamsızlığını sübut edir.

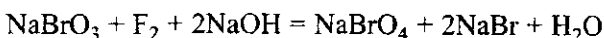
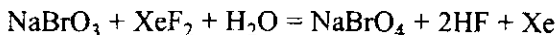
Qeyd etmək lazımdır ki,  $\text{Br}_2 - \text{H}_2\text{O}$  və  $\text{I}_2 - \text{H}_2\text{O}$  sistemləri üçün qarşılıqlı təsir reaksiyaları  $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  sistemi ilə təmamilə analogidir. Lakin buna baxmayaraq müəyyən fərqlər mövcuddur. Əvvəla halogenat ionlarının ölçülərinin böyüməsi  $\text{HalO}^-$  və  $\text{HalO}_2^-$  ionlarının disproporsionlaşma sürətlərinin artmasını səbəb olur. Məhz buna görə də artıq otaq temperaturunda brom və yodun qələvilərlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları bromat və yodat ionlarının əmələ gəlməsi ilə nəticələnir.  $\text{BrO}^-$  ionu  $0^\circ\text{C}$  temperaturda mövcud olduğu halda,  $\text{IO}^-$  ionu demək olar ki, əmələ gəlmir.

Bundan başqa  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{I}_2$  sırasında halogenlərin disproporsionlaşma reaksiyaları üçün  $\text{DE}^\circ$ -nin mütləq qiymətləri artmış olur:



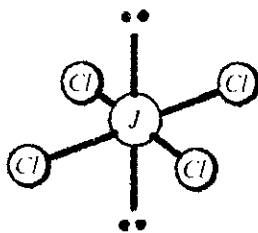
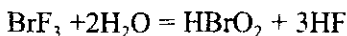
Brom və yodun sulu və turş mühitdə disproporsionlaşması demək olar ki, getmir. Brom disproporsionlaşması zəif əsasi, yodun isə qüvvətli əsasi mühitdə mühitdə baş verir.

Perbromat anionu üçün  $E_k^\circ(\text{BrO}_4^-/\text{BrO}_3^-) = +1,76 \text{ V}$  olduğundan,  $\text{BrO}_3^-$  ionu demək olaraq ki, reduksiyaedici xassələr göstərmir və yalnız  $\text{XeF}_2$ , sərbəst flüor kimi qüvvətli oksidləşdiricilərin köməyi ilə oksidləşir:

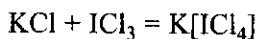


$\text{BrO}_4^-$  ionunun alınmasının və eyni zamanda sulu məhlulda mövcudluğunun çətinlikləri həm də kinetik faktorlarla da əlaqədardır. Belə ki, bu ionun həm əmələ gəlməsi və həm də suyu parçalama prosesi çox kiçik sürətlə gedir.

Bu elementlər halogenlər arası birləşmələr də əmələ gətirirlər. Belə birləşmələrə misal olaraq  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_3$ ,  $\text{ICl}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}_7$  və bir sıra başqa maddələri misal göstərmək olar.  $\text{BrF}_3$  müstəsna olmaqla, brom və yodun trihalogenidləri asan əriyən bərk maddələrdir. Onlar azacıq amfoterliyə malik, turşu xassəli birləşmələrdir. Sulu məhlullarda trihalogenidlərin hidrolizi disproporsionlaşma ilə müşayiət olunur:



Brom və yodun trihalogenidləri əsasi halogenidlərlə kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər:

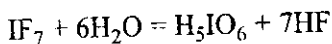
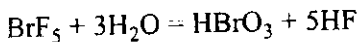


Tetrahalogenhalogenat(III)

kompleksləri  $[E\text{Hal}_4]^-$  kvadrat formaya malikdirlər və mərkəzi atomun hibrid vəziyyəti VƏ üsuluna əsasən  $sp^3d^2$  uyğun gəlir.

Bu komplekslərdə mərkəzi atomun effektiv yükü müsbətdir.

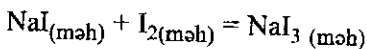
$\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{IF}_7$  turşu xassəli maddələrdir. Suda hidroliz edərək turşu əmələ gətirirlər:



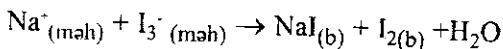
$\text{IF}_7$  molekulunda VƏ üsuluna əsasən yod atomu  $sp^3d^2f$  hibrid vəziyyətindədir.

Qüvvətli oksidləşdirici mühitdə, məsələn oleumda  $\text{I}_2$  molekulu tünd göy rəngli paramaqnit xassəli  $\text{I}_2^+$  kationuna qədər oksidləşir.  $\text{Br}_2^+$  kationu da məlumdur. Həmin kationlarda kimyəvi əlaqənin uzunluğu uyğun dihalogenlərə nisbətən qısadır. Bu isə boşaldıcı  $p^*$  molekulyar orbitalından bir elektronun iürilməsi və bununla əlaqədar olaraq əlaqənin tərtibinin 1-dən 1,5 -ə qədər artması ilə əlaqədardır. Eyni zamanda daha böyük  $\text{Br}_5^+$ ,  $\text{I}_3^+$ ,  $\text{I}_5^-$  polihalogen kationları da məlumdur.  $\text{I}_3^+$  bucaq quruluşlu olub, mərkəzi atom iki bölünməmiş elektron cütü saxlayır.

Məlum olduğu kimi yod və digər ağır halogenlər, elektron cütələrinə qarşı donor xassələri göstərən molekullar ilə qarşılıqlı təsir zamanı özlərini Lyuis turşusu kimi aparırlar. Halogen molekulları donor xassəli halogen ionları ilə qarşılaşdıqda özlərinin Lyuis turşusu xassələrini biruzə verərək, polihalogenidlər əmələ gətirirlər. Bclə ki,  $\text{I}^-$  ionu saxlayan məhlulda  $\text{I}_2$  əlavə etdikdə məhlul rəngini dəyişərək tünd qəhvəyi olur. Bu rəng poliyodidlər (triyodid  $\text{I}_3^-$ , pentayodid  $\text{I}_5^-$ ) üçün xarakterdir. Bu poliyodidlər Lyuis kompleks birləşmələridir və bu birləşmələrdə  $\text{I}^-$  və  $\text{I}_3^-$  ionları əsas,  $\text{I}_2$  isə turşu rolunda çıxış edir.  $\text{I}_3^-$  ionu digər  $\text{I}_2$  molekulları ilə qarşılıqlı təsir zamanı daha mürəkkəb poliyodid ionları  $[(\text{I}_2)_n(\text{I}^-)]$  əmələ gətirir. Bu ionlar arasında ən davamlısı  $\text{I}_3^-$  ionudur:



Reaksiya mühitindən suyun kənar edilməsi  $\text{NaI}_3$ -ün parçalanmasına səbəb olur:



Polihalogenid birləşmələrinin əsasən yod üçün xarakter olmasına baxmayaraq, bu tipli birləşmələr digər halogenlər üçün də mövcuddur.

Bəzi halogenlərarası birləşmələr də özlərini dihalogenidlər kimi apararaq, halogenid ionlarına qarşı Lyuis turşusu xassələrini göstərir. Nəticədə zəncir quruluşlu poliyodidlərdən fərqli olaraq, yüksək oksidləşmə dərəcəli mərkəzi halogen və onu əhatə edən digər halogen atomlarından təşkil olunmuş polihalogenidlər əmələ gəlir. Belə ki,  $\text{BrF}_3$  seziyum flüorid  $\text{CsF}$  ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, tərkibində müstəvi kvadrat quruluşlu  $\text{BrF}_4^-$  ionu saxlayan  $\text{CsBrF}_4$  birləşməsini əmələ gətirir. Bu tipli çoxlu polihalogenid ionları sintez olunmuşdur.

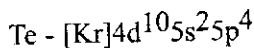
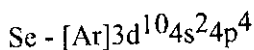
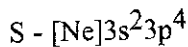
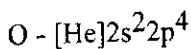


Belə polihalogenidlərə misal olaraq, oktaedrik quruluşlu, mərkəzi atomu bölünməmiş elektron cütü saxlayan  $\text{ClF}_6^-$  və  $\text{BrF}_6^-$  ionlarını göstərmək olar.  $\text{IF}_6^-$  ionları I - F ... I qarşılıqlı təsiri hesabına fəza quruluşuna malik olurlar. Beləliklə qeyd etmək lazımdır ki, nisbətən daha davamlı polihalogenid ionları əvəzədiçi kimi öz tərkiblərinə flüor daxil edirlər.

**Tətbiqi.** Sərbəst yodun spirtli məhlulu təbabətdə geniş istifadə edilir. Brom və yod əsasən dərman maddələrinin, müxtəlif üzvi sintezlərin aparılmasında tətbiq edilir.  $\text{AlBr}_3$  və  $\text{AlCl}_3$  üzvi sintezdə katalizator kimi istifadə edilir.



Elementlərin dövri sisteminin VI qrupunun əsas yarımqrupuna oksigen (O), kükürd (S), selen (Se), tellur (Te) və polonium (Po) daxildir. Bu elementlər xalkogenlər (yunanca “chalkos” – mis, “genos” – doğuran) adlanır. Bunun da səbəbi ondadır ki, onlar təbiətdə çox zaman misin birləşmələri - oksidləri, sulfidləri, selenidləri şəklində rast gəlinirlər. Xalkogen atomlarının elektron konfigurasiyası aşağıdakı kimidir:



VI A qrupunun ilk tipik elementi olan oksigen yer üzünün ən yayılmış elementidir. Nisbi elektromənfiyyətinə görə flüordan sonra ikinci yeri tutan bu element (3,5), dövri sistemin digər elementləri ilə küllü miqdarda birləşmə əmələ gətirir. Məhz buna görə də qeyri-üzvi kimyanın əsas hissəsi oksigenli birləşmələri əhatə edir. İkinci tipik element olan kükürdün oksigenlə əmələ gətirdiyi birləşmələrin sayına görə, VI qrup dövri sistemdə xüsusi yer tutur. Bu isə hər iki element arasında yüksək kimyəvi qohumluğun olmasına dəlalət edir. Qeyri-üzvi kimyanın bütün bəhslərini nəzərdən keçirtsək görərik ki, bu elementlər bir-birini oksid@sulfid, oksoturşu @ tioturşu, oksoduz @ tioduz və s. sıralarda əvəz edir.

Oksigenin 2p kaynosimmetrik elektronlara malik olması ilə əlaqədar olaraq, xüsusi xassələr göstərməsinə baxmayaraq, kükürd, selen və tellur oksigenin tip və qrup analoglarıdır. Bu səbəbdən oksigenin elektromənfiyyəti (3,5) analoglarından çox fərqlənir (S – 2,6, Se – 2,4, Te – 2,1). Buna görə də bu elementlərin əmələ gətirdiyi birləşmələrdə, yəni xalkogenidlərdə əlaqənin xarakteri oksidlərə və halogenidlərə nisbətən daha az polyardır. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi kükürd bir sıra birləşmələrdə oksigenin konkurenti kimi çıxış edir. Selen və tellur üçün bu xassə az xarakterlidir. Xalkogenlərin oksigendən fərqlənən

## VIA qrup elementlərinin bəzi xassələri

	O	S	Se	Te
Yer qabığında				
miqdarı (% kütlə payı)	47,2	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Atom radiusu, nm	0,066	0,102	0,116	0,135
İon radiusu $E^{2+}$ , nm	0,140	0,184	0,198	0,221
$I_1 + I_2 + I_3 + I_4$	181,8	115,84	106,25	96,81
$I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 + I_6$	433,0	276,34	256,55	245,81
NEM	3,5	2,6	2,4	2,1
Ərimə temperaturu, °C	-218,75	118,9	220,4	452,0
Qaynama temperaturu °C	-182,97	444,6	684,8	1087,0
Sıxlıq, q/sm <sup>3</sup>	1,27	2,06	4,82	6,25
$E^0(E^0 \rightarrow E^2)$ , V	-	-0,48	-0,92	-1,143

digər xassəsi, onların homoatomlu zəncir əmələ gətirməsidir. Əgər oksigen yalnız – O – O – tipli iki atomlu zəncir əmələ gətirirsə (peroksidlər), xalkogenlər və xüsusən də kükürd üçün daha uzun homozəncirli davamlı birləşmələr xarakterdir. Polisulfid, poliselenid, politeluridlər adlanan bu birləşmələrdə  $S \rightarrow Se \rightarrow Te$  sırasında davamlılıq azalır.

Təqdim olunmuş 4 sayılı cədvəldə VIA qrup elementlərinin və onların homoatomlu birləşmələrinin bəzi xassələri verilib.

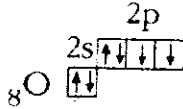
Cədvəldən görüldüyü kimi qrupun tipik elementləri olan oksigen və kükürddən selen yarımqrupu elementlərinə keçdikdə, atom radiuslarının artması ilə ionlaşma potensialları, nisbi elektromənfilik (NEM) azalır, bu isə metallıq xassələrinin güclənməsinə səbəb olur. Məhz buna görə də oksigendən tellura keçdikdə oksidləşdirici xassələrin azalması ilə bərabər reduksiyaedici xassələr güclənir. Standart redoks



- potensialların dəyişilməsinin xüsusiyyətləri buna sübutdur. Eyni zamanda qrup boyu müsbət oksidləşmə dərəcələrində yuxarıdan aşağı getdikcə oksidləşdirici xassələr artır. Belə ki, əgər kükürdün (+4) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri həm oksidləşdirici və həm də reduksiya edici xassələr göstərsə, selen və tellurun (+4) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri əsasən oksidləşdiricidirlər. Elementlərin elektron quruluşu mürəkkəbləşdikcə və atom radiusu böyüdükcə koordinasiya ədədinin qiyməti artır. Kükürd və selen üçün daha xarakter koordinasiya ədədi (k. ə.) 3 və 4 olduğu halda, tellur üçün tipik k.ə. 6 bəzən isə 7 və 8-dir.



Oksigen dövri sistemin VI qrupunun ilk tipik elementidir. Elektron formulu  $1s^2 2s^2 2p^4$ , elektron sxemi isə:



Oksigeni təmiz halda əvvəlcə İsvec alimi Karl Vilhelm Şeele (1772), sonra isə İngilis alimi Cozef Pristli (1774) HgO (II)-ni parçalamaqla almışlar. Oksigen turşu törədən mənasını verir. Bu ad ona A. Lavuazye (1774-1775) tərəfindən verilmişdir.

Oksigen üçün -2, -1, 0, +1, +2 (florla birləşmələrində) və +4 (ozonda) oksidləşmə dərəcələri xarakterikdir. Oksigenin bəzi xassələri 2 saylı cədvəldə verilmişdir.

**Təbii ehtiyatları:** Oksigen Yer qabağının kütlə payı ilə 47,0% və ya atom payı ilə 55%-ni təşkil edir. Havada 20,99% (həcmə), 23% (kütlə) sərbəst oksigen vardır. Oksigenin  $^{16}\text{O}$  (99,759%);  $^{17}\text{O}$  (0,0374%);  $^{18}\text{O}$  (0,2039%) stabil və  $^{14}\text{O}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{19}\text{O}$  radioaktiv izotopları məlumdur. Bu izotopların yarım parçalanma dövrü ( $T_{1/2}$ ) müvafiq olaraq 76,5 dəqiqə, 2,1 saniyə və 29,5 dəqiqədir. Havada sərbəst oksigen olduğunu Lavuazye ilk dəfə kəşf etmişdir. Havadakı qazların miqdarı aşağıdakı kimidir:

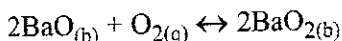
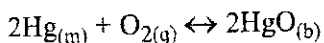
	Həcmə	Kütlə ilə
$\text{N}_2$	78,20	75,50
$\text{O}_2$	20,99	23,20
nəcib qazlar	0,9	1,30
$\text{CO}_2$	0,03	0,02

Yanma, tənəffüs prosesləri zamanı havanın tərkibinə külli miqdarda CO<sub>2</sub> daxil olur. Lakin havada bunlardan başqa su buxarı, toz şəkilində mineral maddələr, kömür hissəcikləri, bitki tozcuqları və müxtəlif bakteriyalar da olur. H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> və s. birləşmələr üzvi maddələrin yanma məhsulu kimi havanın tərkibinə daxil olur. Oksigenin əsas təbii birləşmələri H<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, silikatlar və alümosilikatlardır. Atmosferin yuxarı təbəqələrində (ən çox qatılıq 25 km hündürlükdədir) O<sub>3</sub> rast gəlinir. Ozon günəşin ultra- bənövşəyi şüalarının təsiri ilə O<sub>2</sub>-dən əmələ gəlir. Ozon təbəqəsi, yer kürəsi canlılarını günəşin şüalarından qoruyur.

**Alınması:** Laboratoriyada oksigeni qələvələrin xüsusilə də KOH-ın sulu məhlulunun U şəkilli elektrolizorda nikel elektrodlarının iştirakı ilə elektrolizindən, az miqdarda oksigeni isə H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin (katalizator kimi platin qarası ilə örtülmüş platin və ya [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>-dən istifadə edirlər) və birsıra başqa maddələrin termiki parçalanmasından alırlar.

Termodinamik nöqteyi nəzərdən bəzi oksidlərin parçalanması nəticəsində oksigenin alınması endotermik prosesdir, bu isə oksigenin əksər elementlər ilə qarşılıqlı təsirinin ekzotermik proses olması ilə əlaqədardır.

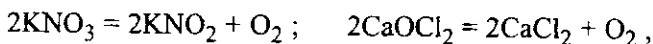
Oksigenin alınma prosesi zamanı, oksigendən başqa reaksiya mühitində olan bütün maddələrin maye və ya bərk fazada mövcud olması əlverişlidir. Bu baxımdan hər hansı bir  $EO_{n(b)} \leftrightarrow E_{(b)} + O_2$  tarazlığı,  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$  şəraitində temperatur yüksəldikdə sağa tərəf yönəlməlidir. Oksigenin tarazlıq təzyiqli elementin təbiətindən və temperaturdan asılıdır. Laboratoriyada oksigeni, 100 - 500°C temperaturda və onun tarazlıq təzyiqinin atmosfer təzyiqinə yaxın olan şəraitdə almaq daha əlverişlidir. Məhz buna görə də laboratoriyada oksigeni HgO və BaO - nin parçalanmasından alırlar:



Birinci tarazlıq hələ Şeyle, Pristli və Lauvazyenin işlərində istifadə olunmuşdur. Belə ki, onlar əvvəlcə civəni kolbada oksigenin iştirakı ilə qızdıraraq, civəni oksidləşdirmiş, sonradan isə onu parçalayaraq təmiz oksigen almışlar.

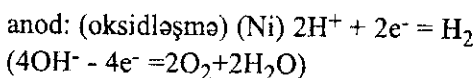
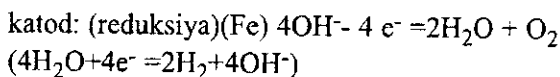
İkinci tarazlıq XIX əsrin sonunda sənaye miqyasında təmiz oksigen almaq üçün istifadə olunmuşdur. Belə ki, əvvəlcə BaO dəmir boruda havanın iştirakı ilə 500°C temperaturda qızdıraraq BaO<sub>2</sub> alıb, sonradan hava axınının qarşısını alaraq, 800°C temperaturda onu parçalayaraq təmiz oksigen alırdılar.

Laboratoriya şəraitində oksigeni eyni zamanda bertole duzunun KClO<sub>3</sub> (MnO<sub>2</sub> katalizatoru iştirakı ilə) və bir sıra başqa oksigenli maddələrin termiki parçalanmasından :



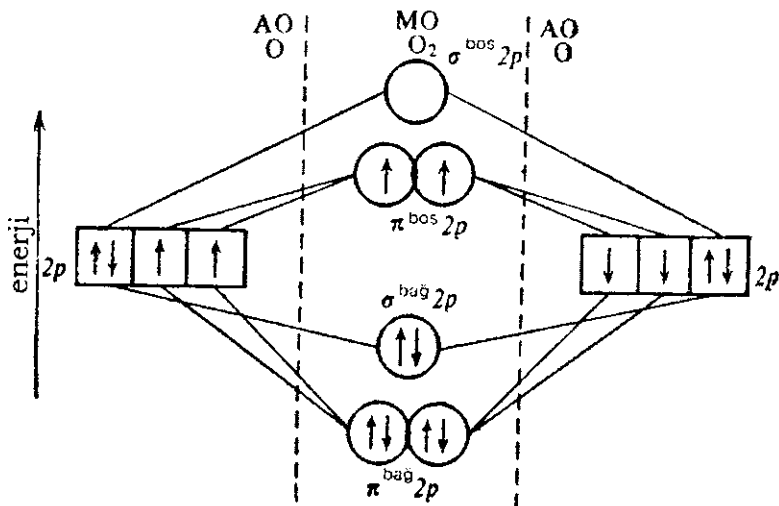
turş mühitdə kalium permanqanat ilə hidrogen peroksidin qarşılıqlı təsirindən də almaq olar.

Oksigen laboratoriya və apteklərdə polad balonlarda saxlanılır. Sənayedə oksigen, maye havadan (maye oksigen –183°C, maye azot isə –196°C temperaturda qaynayır) rektifikasiya üsulu ilə qaz şəklində azotdan ayrılır. Bu zaman maye fazada O<sub>2</sub> qalır. Maye oksigenin tərkibində 3% qədər Ar qarışığı olur. Sənaye miqyasında təmiz oksigen suyun elektrolizindən alınır. Bu zaman elektrolit kimi KOH-in 30%-li məhlulu götürülür. Belə məhlul elektrik cərəyanını yaxşı keçirir. Proses zamanı katod dəmirdən, anod isə nikeldən hazırlanmış olur.



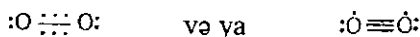
**Fiziki və kimyəvi xassələri:** Oksigen rəngsiz, iysiz qazdır,  $-210^{\circ}\text{C}$  temperaturda əriyir,  $-183^{\circ}\text{C}$  temperaturda qaynayır. Maye oksigen mavi rənglidir. Havadan azacıq ağırdır. 100 həcm suda  $0^{\circ}\text{C}$  temperaturda 4,9 həcm,  $20^{\circ}\text{C}$  temperaturda isə 3,1 həcm oksigen həll olur.

Oksigen molekulunun paramaqnit xassəsi (maye oksigen maqnitə cəzb olunur) onda tək spinli elektronlarının olmasını göstərir (şək.11). Bunu valent əlaqə üsulu izah edə bilmədiyi halda, MO üsulu bu hadisəni tam izah edir (bax MO üsuluna).



Şək.11. Oksigen molekulunun MO üsuluna əsasən əmələ gəlməsi sxemi  
 $(\sigma_s^{\text{bağ}})^2 (\sigma_s^{\text{bos}})^2 (\sigma_x^{\text{bağ}})^2 (\pi_y^{\text{bağ}})^2 (\pi_z^{\text{bağ}})^2 (\pi_y^{\text{bos}})^1 (\pi_z^{\text{bos}})^1 (\pi_x^{\text{bos}})^0$

Göründüyü kimi boşaldıcı  $(\pi_y^{\text{bos}})^1$  və  $(\pi_z^{\text{bos}})^1$  orbitallarında tək elektronlar yerləşir. Oksigen  $\text{O}_2$  molekulunda 8 bağlayıcı və 4 boşaldıcı elektron olduğundan əlaqənin tərtibi ikiyə bərabərdir. Oksigen molekulunun paramaqnit xassələrini, əlaqənin tərtibini nəzərə alsaq  $\text{O}_2$  molekulunun quruluşunu aşağıdakı struktur formulları ilə ifadə etmək olar:



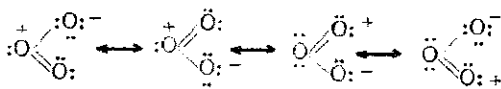
Oksigen molekulunda əlaqənin tərtibi birdən artıq olduğu üçün atomlar arası məsafə 0,1207 nm (birqat əlaqənin uzunluğu 0,1480nm) bərabərdir. Oksigen molekulu çox davamlıdır, onun atomlara dissosiasiya enerjisi 494 kC/mol ( O--O əlaqəsinin enerjisi 210 kC/mol). Atomlara dissosiasiya (O<sub>2</sub>-nin fotolizi) yalnız 2000°C -dən yuxarı temperaturalarda baş verir.

Oksigen molekulunda atomlar arası əlaqə çox davamlı olduğundan, oksigenin iştirakı ilə gedən reaksiyaların aktivləşmə enerjisi yüksək olur və elə buna görə də otaq temperaturunda bu reaksiyalar böyük sürətlə getmir. Standart şəraitdə oksigenin iştirakı ilə gedən reaksiyaların sürətini artırmaq üçün katalizatorlardan istifadə edilir. Bu baxımdan oksidləşmə prosesləri üçün ən effektiv katalizator sudur. Temperaturun artması ilə oksidləşmə reaksiyalarının sürəti artır və enerjinin - istilik və işıq şəklində ayrılması ilə müşayiət olunur.

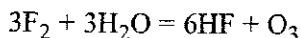
Oksigen - qızıl, gümüş, (flüor müstəsna olmaqla) halogenlər və təsirsiz qazlardan başqa bütün kimyəvi elementlərlə birbaşa reaksiyaya daxil olur. Oksigenlə birbaşa qarşılıqlı təsirdə olmayan elementlərin oksigenli birləşmələri dolayı yollar ilə alınır. Yalnız helium, neon və arqonun oksigenli birləşmələri məlum deyil. Oksigen yüksək elektromənfiyyətə malik olduğundan, o, flüor və flüoridlər müstəsna olmaqla, bütün birləşmələrində mənfi oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Yəni kimyəvi reaksiyalar zamanı molekulyar oksigen özünü oksidləşdirici kimi aparır, sərbəst oksigenin birləşmələrindən alınması isə onun oksidləşməsi ilə müşayiət edilmişir. Həyəcanlanmış vəziyyətdə oksigenin iki qoşalaşmamış elektronunun olması onun kovalentliyinin ikiye bərabər olmasını təmin edir. Lakin oksigen ikinci dövr elementi olduğundan onun maksimal valentliyi dördür. Oksigen atomu sp, sp<sup>2</sup> və sp<sup>3</sup> hibrid vəziyyətində mövcud ola bilər.

Oksigenin ikinci allotropik şəkildəyişməsi ozondur. Ozon – yunanca iy verən deməkdir. Ozonu 1840-cı ildə Şenbeyn kəşf etmişdir. Ozon ozonotorlarda sakit elektrik boşalması ilə oksigendən alınır. Bu zaman havada ozonun qatılığı 10% -ə kimi olur. Ozon O(IV) törəməsidir. Bu birləşmədə oksigen +4 oksidləşmə dərəcəsi göstərir O<sub>3</sub> və ya O<sup>+4</sup>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

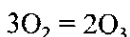
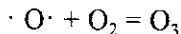
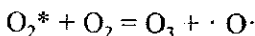
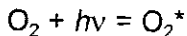
Ozon diamaqnit xassəli, bucaq quruluşlu ( $\angle \text{OOO} = 116,5^\circ$ ) molekuldur. Bu molekulda mərkəzi oksigen atomu  $sp^2$  hibrid vəziyyətindədir. Ozon molekulunu üçün aşağıdakı rezonans quruluş formullarını vermək olar:



Ozon, radiokimyəvi və fotokimyəvi reaksiyalar nəticəsində - atomar oksigen (suyun radiolizi, peroksidlərin parçalanması, flüor ilə suyun qarşılıqlı təsiri və s.), molekulyar oksigenə elektron, proton, qısdaldığı şüalanmanın təsiri ilə alınır.



Oksigendən ozonun zəncirvari reaksiya mexanizmi üzrə alınması sxemini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:



$$\Delta G_{298}^0 = +285 \text{ kC}$$

Eyni zamanda ozonun əmələ gəlməsində həcm kiçildiyi üçün sistemin entropiyası azalır və nəticədə standart Gibbs enerjisinin bu reaksiyada müsbət olub, 163 kC/mol bərabərdir. Elə bu səbəbdən də ozonun parçalanması özbaşına gedir:

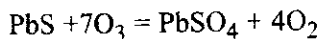
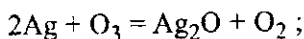


Bir sıra elektrokimyəvi proseslərdə də məsələn,  $\text{HClO}_4$  qatı məhlulunu elektrolizi zamanı  $\text{O}_3$  oksigenlə birlikdə anodda toplanır. Təzyiq və temperaturun azalması  $\text{O}_3$  çıxımını artırır.

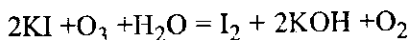
Ozon göy rəngli, kəskin iyli qazdır, maye ozon tünd göy, bərk halda isə qara rənglidir ( $t_{\text{ər}} = -110^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{qay}} = -193^{\circ}\text{C}$ ). O, zəhərli və partlayıcıdır (xüsusilə maye və bərk halda).

Ozon suda oksigendən yaxşı həll olur. 100 həcm suda  $0^{\circ}\text{C}$  temperaturda 49 həcm  $\text{O}_3$  həll olur.

Ozon molekulyar oksigenə nisbətən qüvvətli oksidləşdiricidir. Bir sıra üzvi maddələr ozonun və ya ozonla zəngin olan havanın təsirindən alovlanırlar. Ozon üzvi rəngləri parçalayaraq rəngsizləşdirir. Standart şəraitdə ozon gümüşü, civəni, bir sıra sulfidləri oksidləşdirir

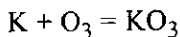


Aşağıda göstərilən reaksiyadan  $\text{O}_3$  təyini üçün istifadə edirlər.

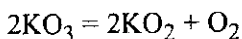


Ozonun qüvvətli oksidləşdirici xassələri oksidləşmə proseslərində oksidləşdirici kimi atomar oksigenin iştirakı ilə bağlıdır.

Ozonun elektrona hərisliyi  $\sim 170$  kC/mol olduğundan o ozonid ( $\text{O}_3^-$ ) ionuna çevrilir və fəal metallarla ozonidlər əmələ gətirir.



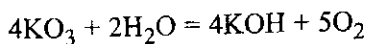
Ozonid ionunda tək elektronun mövcudluğu, onun paramaqnit xassəli və rəngli (əsasən qırmızı) olmasına səbəb olur. Ozonidlər tədricən paraçalanır.



$$\Delta G^{\circ}_{298} = -86 \text{ kC}$$

Ozonidlərin su ilə qarşılıqlı təsiri zamanı şiddətli reaksiya gedir və oksigen ayrılır.





Ozon qüvvətli oksidləşdirici kimi suyun təmizlənməsində, havanın dezinfeksiyasında, müxtəlif kimyəvi sintezlərdə geniş tətbiq edilir.

**Birləşmələri:** Oksigen 5 tip oksigenli binar birləşmələr əmələ gətirir: oksidlər (oksigenin oksidləşmə dərəcəsi bu birləşmələrdə  $-2$ ,  $\text{O}^{2-}$ ), peroksidlər ( $\text{O}_2^{2-}$ ), superoksidlər ( $\text{O}_2^-$ ), ozonidlər ( $\text{O}_3^-$ ) və oksigenin flüorla olan birləşmələri ( $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{O}^+$ ).

Kimyəvi xassələrinə görə oksidlər: əsasi ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$  və s.), turşu ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  və s.), amfoter ( $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  və s.), duz əmələ gətirməyən ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  və s.) və duza bənzər oksidlər ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) kimi təsnif edilirlər. Duza bənzər oksidlər həqiqətdə göstərilən tərkibə uyğundur. Birinci 3 tip duz əmələ gətirən oksidlərdir.

Oksidləri eyni zamanda metal və qeyri-metal oksidləri kimi iki qrupa da bölmək olar. Metal oksidlərində kimyəvi əlaqənin xarakteri onların kimyəvi və kristallokimyəvi quruluşu ilə sıx bağlıdır. Qələvi və qələvi-torpaq oksidlərində əlaqə ion təbiətlidir. Oksidlərin tərkibindəki metalın oksidləşmə dərəcəsi artıqca əlaqənin təbiəti kovalent xarakter daşımağa başlayır. Belə oksidlər molekulyar quruluşlu olurlar və onlar üçün stexiometriyanın pozulması mümkün deyil ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  və s.). İon əlaqəli metal oksidlərində stexiometriyanın pozulması termodinamiki nöqtəyi-nəzərdən təmamilə mümkündür və bu sistemin entropiyasının artması ilə izah olunur.

Elektromənfiliyinə görə oksigenə yaxın olan elementlərin oksidlərində kiçik polyarlıq səviyyəsinə malik, bir sıra hallarda ikiqat kovalent əlaqələr mövcud olur. Oksigen və onunla birləşmiş olan elementin elektromənfilikləri arasındakı fərq oksidlərin əsasi- turşu xassələrini müəyyən edir, bu isə onların suya qarşı münasibətində özünü biruzə verir. Oksidlərin təsnifatı məhz buna da əsaslanır.

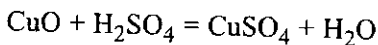
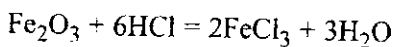
$\text{O}^{2-}$  ionu sulu məhlullarda dərhal hidrolizə uğrayır:



Elə buna görə də ion tipli əlaqəyə malik olan oksidlər su ilə asanlıqla reaksiyaya daxil olaraq qələvi məhlulları əmələ gətirirlər.



Oksidlərdə ion əlaqəsinin payı azaldıqca, kristal qəfəsli oksidlərin su ilə qarşılıqlı təsiri zəifləyir. Suda pis həll olan bu tipli oksidlər turşularda yaxşı həll olurlar.



Turşularda həll olaraq duz əmələ gətirən oksidlər əsasi oksidlərdir. Bu sinif oksidlərə aşağı oksidləşmə dərəcəli (1-3) metalların oksidləri aid edilir. Yüksək oksidləşmə dərəcəli metal oksidləri suya qarşı münasibətdə özlərini əsasən turşu xassəli oksid kimi aparırlar:

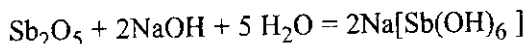
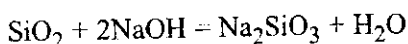


Qeyri-metal oksidlərində oksigenlə digər elementin nisbi elektromənfilikləri arasında fərq çox kiçik olduğundan, bu birləşmələrdə əlaqə əsasən kovalent təbiətli olaraq, molekulyar kristal qəfəsli maddələr əmələ gətirirlər. Məhz buna görə də qeyri-metal oksidləri qaz, uçucu maye və ya da asan əriyən bərk maddələrdir. Lakin bu oksidlərdə əlaqənin təbiətində ion xarakteri meydana gəldikdə, koordinasiya qəfəslər yaranır (silisium oksidi  $\text{SiO}_2$  çox bərk çətin əriyən qeyri-metal oksidi). Qeyri-metal oksidlərində oksigen əksər hallarda  $sp^3$  hibrid vəziyyətində mövcud olur.

Qeyri-metal oksidləri əsasən turşu xassəli maddələrdir. Qeyri-metalın oksidləşmə dərəcəsi artdıqca uyğun oksidin turşuluq xassələri güclənir:



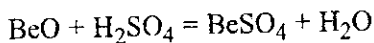
Molekulyar quruluşlu oksidlərdən atom kristal qəfəsinə malik olan oksidlərə keçid, onların su ilə qarşılıqlı təsir qabiliyyətinin itirilməsi ilə müşayiət olunur. Lakin bu oksidlər əsaslarla kimyəvi qarşılıqlı təsir reaksiyalarına daxil olurlar:

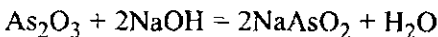
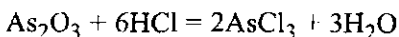
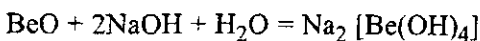


Əsas məhlulları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, duz əmələ gətirən oksidlər turşu oksidləri və ya turşu anhidridləri adlandırılır. Belə oksidlərə qeyri-metal oksidləri və yüksək oksidləşmə dərəcəsinə malik olan metal oksidləri (4-7) aiddir.

Bir sıra qeyri-metal oksidləri suya qarşı indifferent olduqlarından onlar duz əmələgətirməyən oksidlərdir. Belə oksidlərə misal olaraq, CO, N<sub>2</sub>O, NO və s. göstərmək olar. Lakin CO isti qələvi məhlulları ilə reaksiyaya girərək, qarışqa turşusunun duzlarını əmələ gətirir. Yəni formal olaraq, qarışqa turşusunun anhidrididir.

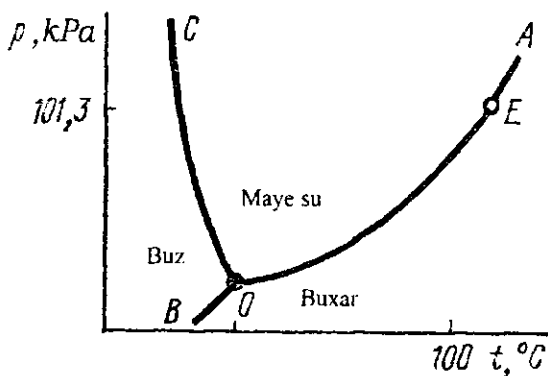
Araşq xassələrə malik olan bir sıra oksidlərdə ion əlaqəsinin payı böyük olmamasına baxmayaraq onları kovalent oksidlərə də aid etmək mümkün deyildir. Adətən bu oksidləri əmələ gətirən elementlər dövrü sistemdə berilliumdan astata qədər keçən dioqanal xətti ətrafında yerləşirlər və amoter xassədəre malik olurlar. Bundan başqa əlavə yarımqrup elementlərinin +3 və +4 oksidləşmə dərəcəli oksidləri də amfoter xassələr göstərir. Suda pis həll olan bu oksidlər, turşu və qələvilərdə həll olur:





Qeyd etmək lazımdır ki, bu oksidlərdən yalnız biri, unikal xassələrə malik, yer üzərində bütün həyati proseslərin əsas iştirakçısı olan, hidrogenin oksidi - su xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Elə bu səbəbdən o, ayrıca öyrənilməyə layiqdir.

Su -  $\text{H}_2\text{O}$ , oksidlər arasında ən böyük əhəmiyyətə malik olan hidrogenin oksididir. Ən çox yayılmış maye olan su, həyatın əmələ gəlməsinin əsasını təşkil edir. Suda hidrogen əlaqələrinin çoxluğu onun, bir sıra anomal xassələrə malik maye olmasına səbəb olur. Su molekulunda elektron cütlərinin sayı hidrogen atomlarının sayına bərabərdir və buna görə də onun ölçüləri kiçik olub, tetraedrik struktura bərkidir. Belə xassəli heç bir başqa maye məlum deyil.



Şək.12. Suyun hal diaqramı

Suyun hal diaqramı 12 sayılı şəkildə verilmişdir.

Səth bir fazalı sahə (monovariant), ayrılır 2 faza müvazinətdədir (divariant), O nöqtəsində 3 faza müvazinətdədir (nonvariant). Burada

AO və OB xətləri buxar fazanın, AO və OC maye fazanın, OB və OC xətləri isə bərk fazanın sərhədlərini müəyyən edir. E - suyun qaynama nöqtəsidir.

Bucaq quruluşu su molekulunda oksigen atomu  $sp^3$  hibrid vəziyyətindədir. Burada oksigen atomunun iki  $sp^3$  orbitalı iki O--H əlaqəsinin yaranmasında iştirak edir. Boşaldıcı və bağlayıcı elektronlar bir-birini dəf etdiyindən su molekulunda <HOH bucağı böyüyərək  $104,5^\circ$  çatır, buna valent bucağının genişlənməsi effekti deyilir ( $d_{O-H} = 0,1 \text{ nm}$ ).

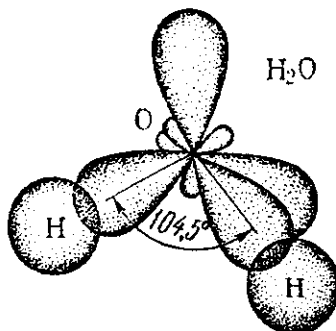
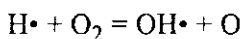
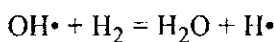
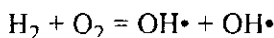
Su molekulu bucaq şəkilli olduğundan və burada O - H əlaqəsinin polyarlığı onun dipol momentinə ( $0,61 \cdot 10^{-29} \text{ Kl} \cdot \text{m}$ ) malik olmasına səbəb olur. Su, həcmi xarakter daşıyan hidrogen əlaqələrinə malik olduğu üçün o, həm fiziki və həm də kimyəvi xassələrinə görə bütün maddələrdən tamamilə fərqlənir. Əvvəla, əgər onun qaynama temperaturunu digər kiçik molekul kütləsinə bərabər olan maddələr ilə müqayisə etsək, görürük ki, onun qaynama temperaturu müqayisə olunmaz dərəcədə yüksəkdir.

$\text{CH}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	HF
-164	-33	+100	+19
$\text{SiH}_4$	$\text{PH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	HCl
-112	-87	-61	-85

Bu hadisəni dipol momentinə əsasən izah etmək mümkün deyil, çünki flüorun elektromənifliyinə əsaslanaraq, HF-un dipol momentinin daha yüksək olması sübut tələb etməyən bir faktır. Müxtəlif fiziki-kimyəvi analiz metodlarının tətbiqi ilə müəyyən edilmişdir ki, burada söhbət təkcə hidrogen əlaqələrinin əmələ gəlməsində deyil, eyni zamanda suda, HF,  $\text{NH}_3$  -dən fərqli olaraq, oksigenin iki bölünməmiş elektron cütü və iki protonu hesabına xətti deyil, həcmi xarakteristik hidrogen əlaqələrinin meydana çıxmasındadır. Buz kristalının quruluşu almazabənzərdir və  $-150^\circ\text{C}$  temperaturda kristal qəfəsində hər bir oksigen atomu tetraedrik olaraq, dörd başqa oksigen atomları ilə əhatə olunmuşdur. Bu quruluşda oksigen cütləri arasında qeyri-simmetrik

olaraq, protonlar yerləşir. Protonların ölçüsü çox kiçik, O-O əlaqəsinin uzunluğu onlara nisbətən çox böyük olduğundan, buzun kristal qəfəsində boşluqların meydana çıxması labüddür. Temperaturun artması ilə molekulların rəqsi hərəkət amplitudası böyüyür və bütün maddələrdə olduğu kimi sıxlığın azalması baş verir. Sonradan ərimə prosesində kristal qəfəsində hidrogen əlaqələrinin 15%-nin parçalanması suyun xassələrinin anomallığını müəyyən edir. Belə ki, maye suda buzun kristal qəfəsinin quruluş fraqmentləri mövcuddur və quruluşda iştirak etməyən molekullar, boşluqların daxilində yerləşərək, kristala nisbətən sıxlığın artmasına səbəb olur. Suyun maksimal sıxlığı  $+4^{\circ}\text{C}$ -yə uyğundur. Bu temperaturdan yüksəkdə istilik hərəkəti üstünlük təşkil edir və temperaturun artması ilə sıxlığın kiçilməsi baş verir. Maye suda hidrogen əlaqələrinin həcmi xarakteri qaynama temperaturuna qədər mövcud olur. Yalnız qaz fazasında bu əlaqələr demək olar ki, təmamilə yox olur. Suyun yüksək buxarlanma istiliyi və qaynama temperaturu bununla izah edilir.

Oksigen hidrogenlə zəncivari mexanizm üzrə reaksiyaya girir və su əmələ gətirir.

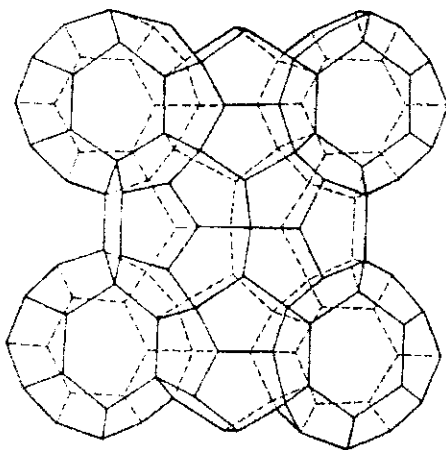


Şək.13. Su molekulunda orbitaların örtülmə sxemi

Su kimyəvi cəhətdən çox fəal maddədir. Kimyəvi reaksiyalarda o, həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici kimi iştirak edir. Bir sıra reaksiyalarda su oksidləşmə dərəcəsini dəyişmir. Belə reaksiyalara hidroliz prosesləri misal ola bilər. Kompleks birləşmələrin bir çoxunda su molekulları liqand rolunu oynayır. Qeyri-üzvi turşuların, osas və duzların böyük hissəsi suda yaxşı həll olur.

Su bir sıra kimyəvi proseslərdə katalizator rolunu oynayır. Məsələn, quru halda natrium və xlor reyaksiyaya girmir, ağ fosfor oksidləşmir; CO tam quru oksigendə yanmır, HF şüşəni aşılarmır və s. Eyni zamanda bir sıra hallarda su katalitik zəhər rolunda çıxış edərək, kimyəvi reaksiyaları ləngidir. Belə proseslərə misal kimi dəmir katalizatorunun iştirakı ilə ammoniyakın elementlərindən sintezini göstərmək olar. Bu prosesdə hətta su buxarının izləri katalizatoru zəhərləyir.

Duzların kristalhidratlarının tərkibinə daxil olaraq su kationla koordinasiya olunur ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  və s.). Su eyni zamanda  $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tipli klatratlar (klatrat daxil olma birləşmələridir və burada su "sahib",  $\text{Cl}_2$  isə "qonaq" kimi qəfəsə daxil olur) adlanan birləşmələr əmələ gətirir. 14 saylı şəkildə  $\text{Cl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{7,25}$  klatratının karkas quruluşu verilmişdir.



Şək.14.  $\text{Cl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{7,25}$  klatratının karkas quruluşu

**Ağır su:** Adi suyu elektroliz etdikdə əvvəlcə  $\text{H}_2\text{O}$  parçalanır, qalıqda az miqdarda  $\text{D}_2\text{O}$  alınır. Bu qalıqdan 1933-cü ildə Lyuis və Makdonald demək olar ki, 100%-li ağır su ala bilmişlər. Onun xassələri adi sudan fərqlənir (cədvəl 5).

## Ağır suyun xassələri

Xassə	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
Mol kütləsi	18	20
t <sub>don.</sub> , °C	0	3,8
t <sub>qay.</sub> , °C	100	101,4
sıxlığı 20°C, q/sm <sup>3</sup> ilə	0,9982	1,1056
Maksimum sıxlığın tem., °C	4	11,6

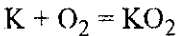
Ağır suda maddələr suya nisbətən pis həll olur. Kimyəvi reaksiyalar D<sub>2</sub>O ilə daha ləng gedir. Bir sıra orqanizmlərin həyati proseslərinə qüvvətli təsir göstərir.

D<sub>2</sub>O, nüvə reaktorlarında gedən reaksiyaların ləngidicisi kimi istifadə edilir.

**Oksigenin peroksid tipli birləşmələri.** Kimyəvi reaksiyalar zamanı oksigen molekulu elektron itirmə və ya qəbul etmə imkanlarına malik olduğundan o, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup> tipli molekulyar ionlar əmələ gətirir. Oksigen molekulu bir elektron birləşdirdikdə superoksid O<sub>2</sub><sup>-</sup> ionu əmələ gətirir:



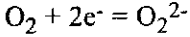
Bu ionun törəmələri superoksidlər adlanır və fəal qələvi metallar üçün məlumdurlar:



O<sub>2</sub><sup>-</sup> ionunda tək elektronun olması onun törəmələrinin paramaqnit xassələrini və rəngli olmalarını müəyyən edir. Bu birləşmələr çox qüvvətli oksidləşdiricilərdir.

Oksigen molekulu iki elektron birləşdirdikdə o, peroksid O<sub>2</sub><sup>2-</sup> ionuna çevrilir. Bu ionda oksigen atomları ikielektronlu əlaqə ilə bağlandıqlarından peroksidlər diamaqnit xassəli, rəngsiz maddələrdir:





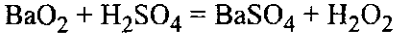
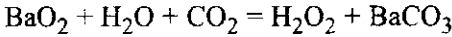
$$\Delta H_{298}^0 = 159 \text{ kC}$$

Peroksidlər arasında ən əhəmiyyətli hidrogen peroksid-dir  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Hidrogen peroksid molekulunun quruluşu şəkil 15-də verilmişdir.

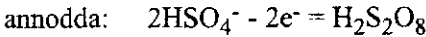
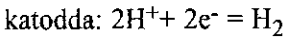
Bu birləşmədə O—O əlaqə enerjisi (210 kC/mol), O—H əlaqə enerjisindən (468 kC/mol) təxminən iki dəfə çox olduğundan hidrogen peroksid molekulu çox

polyardır ( $\mu = 2,1\text{D}$ ). Hidrogen peroksid molekulları arasında davamlı hidrogen əlaqəsinin olması onları assotiativ hala salır və buna görə də o, açıq-mavi rəngli siropa bənzər maye şəklində mövcud olur.

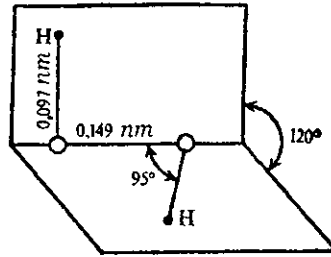
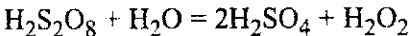
Laboratoriya şəraitində hidrogen peroksidi  $\text{H}_2\text{O}_2$  aşağıdakı kimi almaq olar:



Sənayedə hidrogen peroksidi qatılığı 50%-dən çox olan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektroliz etməklə alırlar:



Anodda alınan persulfat turşusunun hidrolizindən hidrogen peroksid alınır:



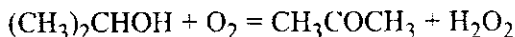
Şəkil 15.  $\text{H}_2\text{O}_2$  müstəvi quruluşu

Bəzən elektroliz zamanı  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilə  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  məhlulunun qarışığı götürülür. Bu zaman  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  alınır və aşağıdakı kimi hidroliz edir.

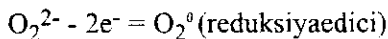
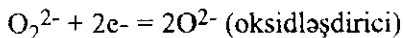


Bu zaman reaksiyanın çıxımı artmış olur.

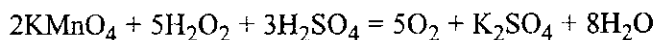
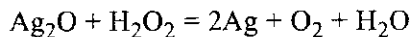
Katalizator iştirakı ilə izopronil spirtinin oksidləşməsindən də  $\text{H}_2\text{O}_2$  alınır.



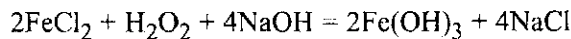
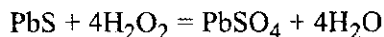
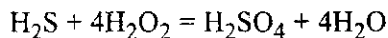
Hidrogen peroksiddə oksigenin oksidləşmə dərəcəsi -1 olduğundan o, həm oksidləşdirici və həm də reduksiyaedicidir.



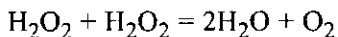
$\text{H}_2\text{O}_2$  qüvvətli oksidləşdiricilərlə reaksiyaya girdikdə reduksiyaedici rolunu oynayır.



Hidrogen peroksid qüvvətli oksidləşdirici xassələrə malikdir:

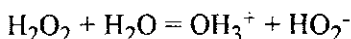


Hidrogen peroksid disproporsionlaşaraq oksigen ayırır:



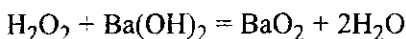
Bu reaksiya müxtəlif qarışıqların, işıq şüalarının, temperaturun təsiri nəticəsində partlayışla gedə bilər. Bu zaman əvvəlcə aktiv atomar oksigen alınır və tədricən molekulyar oksigenə çevrilir. Hidrogen peroksidin oksidləşdirici aktivliyi məhz bu xassə ilə əlaqədərdir.

Sulu məhlullarda hidrogen peroksid özünü zəif turşu kimi aparır ( $K = 2,24 \cdot 10^{-12}$ ):

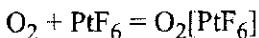


$\text{HO}_2^-$  ionu hidroperoksid ionu adlanır.

Hidrogen peroksid turşu xassəli maddə olduğundan o, əsaslarla reaksiyaya girdikdə hidrogen peroksidinin duzlarını əmələ gətirir:

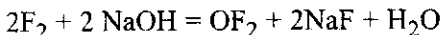


**Oksigenin müsbət oksidləşmə dərəcəli birləşmələri.** Oksigen +1 və +2 oksidləşmə dərəcəli birləşmələrini yalnız flüor və flüoridlər ilə qarşılıqlı təsir zamanı əmələ gətirir. Dioksigenil adlanan  $\text{O}_2^+$  ionu ilk dəfə 1962-ci ildə oksigen ilə  $\text{PtF}_6^-$ -nin qarşılıqlı təsirindən alınmışdır:



Dioksigenil heksaflüorplatinat(V) qırmızı rəngli duzabənzər maddədir. Analogi maddələr  $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$  başqa elementlərlə də alınmışdır.

Oksigenin müsbət oksidləşmə dərəcəli birləşmələrinə misal olaraq oksigenin  $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ,  $\text{ClO}_4\text{F}$ ,  $\text{NO}_3\text{F}$  kimi törəmələrini göstərmək olar. Bu birləşmələr çox qüvvətli oksidləşdiricilərdir. Flüoru duru qələvi məhlulundan keçirdikdə oksigenin diflüoridi əmələ gəlir:



Qaz halında olan bu birləşmənin qaynama temperaturu  $-145^{\circ}\text{C}$  -dir. Qaynama temperaturunun aşağı olması O - F əlaqəsinin kovalent xarakterli olmasına dələlət edir.

Dioksoflüorid mənfi temperaturalarda flüorla oksigen qarışığından elektrik boşalması keçdikdə alınır və artıq  $-50^{\circ}\text{C}$  temperaturda komponentlərinə parçalanır. Quruluşuna görə  $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  və  $\text{H}_2\text{O}_2$ -yə bənzəyir

**Tətbiqi.** Oksigenin ən geniş tətbiq sahələri metallurjiya və kimya sənayesidir. Belə proseslərə misal olaraq - polad, çuğun, nitrat turşusu, sulfat turşusu istehsalını göstərmək olar.

Bir sıra kimyəvi proseslərdə havanın oksigenlə əvəz edilməsi istehsalın intensivləşməsinə səbəb olur. Yanıcı maddələr ilə maye oksigenin qarışığı bir sıra partlayıcı maddələrin əsasını təşkil edir.

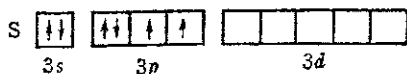
Oksigenin müsbət oksidləşmə dərəcəli birləşmələri çox qüvvətli oksidləşdiricilərdir. Onlardan raket yanacağıının effektiv oksidləşdiricisi kimi istifadə etmək olar.

Ozon, dezinfeksiyaedici kimi içməli suyun zərərsizləşdirilməsində, müxtəlif sintezlərdə qüvvətli oksidləşdirici kimi tətbiq edilir.

$\text{H}_2\text{O}_2$ -in sulu məhlulu daha davamlıdır. Satışda 30% (perhidrol) və ya 3% -li  $\text{H}_2\text{O}_2$  məhlulu olur.



Hələ qədim zamanlardan məlum olan kükürdü, XVIII əsrdə A.Lavuaзыe müstəqil element kimi təsdiq etdi. Kükürdün elektron formulu və sxemi  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$  :

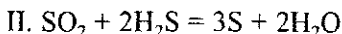
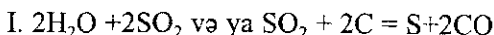


Dövri sistemin VI qrupunun ikinci tipik elementi olan kükürd oksigendən bir sıra xüsusiyyətlərinə görə fərqlənir. Əvvəla kükürd III dövr elementi olduğundan onun boş 3d orbitalı mövcuddur ki, bu da 16-cı elementin valent və koordinasiya imkanlarını genişləndirir. Bununla əlaqədar olaraq kükürdün müsbət oksidləşmə dərəcələri artır və əlavə olaraq  $\pi$ -əlaqələrinin əmələ gəlməsi üçün şərait yaranır. Bundan başqa 3d-orbitallarının iştirakı ilə hibrid vəziyyətlərinin miqdarı artır və nəticədə koordinasiya ədədləri böyüyür. Eyni zamanda kükürd kimyası üçün əhəmiyyətli faktorlardan biri homoatomlu zəncirlər əmələ gətirmə qabiliyyətidir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu zəncirlərdə kükürd atomları arasında əlaqənin davamlılığı ancaq C—C və Si—O—Si atomlar arası əlaqədən geri qalır. Məhz buna görə də kükürd polisulfid və polition turşuları kimi birləşmələr əmələ gətirir. Bununla yanaşı kükürd üçün oksigen atomlarının iştirakı ilə heteroatomlu zəncirli birləşmələr də çox xarakterdir. Kükürdün bəzi xassələri 2 saylı cədvəldə verilmişdir.

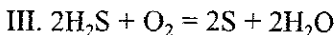
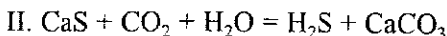
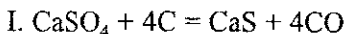
**Təbiətdə kükürd:** Kükürdün yer qabığında ümumi miqdarı kütləcə  $5 \cdot 10^{-2}$  %-dir. Onun dörd təbii izotopu  $^{32}\text{S}$  (95,084%),  $^{33}\text{S}$  (0,74%),  $^{34}\text{S}$  (4,16%),  $^{36}\text{S}$  (0,0112%) məlumdur. Süni surətdə kükürdün  $\beta$ -radioaktiv izotopları  $^{31}\text{S}$  və  $^{37}\text{S}$  alınmışdır. Təbiətdə kükürd həm sərbəst (Qara-qum səhrasında, Volqa boyunda, ABŞ, İtalyada, Yaponiyada), həm sulfidli birləşmələr - PbS (qalenit)- qurğuşun

parıltısı, ZnS (sfalerit) - sink aldadıcısı, Cu<sub>2</sub>S (mis parıltısı), FeS<sub>2</sub> (pirit), FeS (pirrotin), CuFeS<sub>2</sub> (xalkopirit) və həm də sulfat duzları xüsusi ilə də kalsium, maqnezium sulfatları, BaSO<sub>4</sub> (barit) şəklində rast gəlinir. Azərbaycan respublikasında kükürd ZnS, CdS və s. birləşmələr şəklində tapılır. Kükürdün üzvi birləşmələri daş kömür, neft, təbii qaz, bitki və heyvan orqanizmlərinin tərkibinə də daxildir. Vulkan püskürmələri zamanı kükürd qazı və hidrogen sulfid ayrılır. Hidrogen sulfid, eyni zamanda bəzi mineral suların tərkibinə daxil olur. Dəniz və okean sularının tərkibində sulfatlar şəklində kükürd vardır.

**Ahınması:** Kükürd sərbəst halda rast gəldiyi üçün onun boş süxurlardan ayrılması mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bunun üçün qaynar suyu təzyiqlə altında filiz mənbəyinə yönəldir və ərinti halında kükürdü isti havanın köməyi ilə süxurdan ayıraraq üzə çıxarırlar (Q. Fraş üsulu). Bundan başqa kükürdü hidrogen sulfid və kükürd qazından (H<sub>2</sub>S və SO<sub>2</sub>) alırlar. Təbii qazda, sulfid filizlərinin yanma məhsulunda olan qaz qarışığının tərkibi aşağıdakı kimidir.

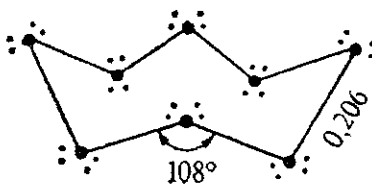


Sulfatlardan kükürdü aşağıdakı reaksiyalar üzrə alırlar



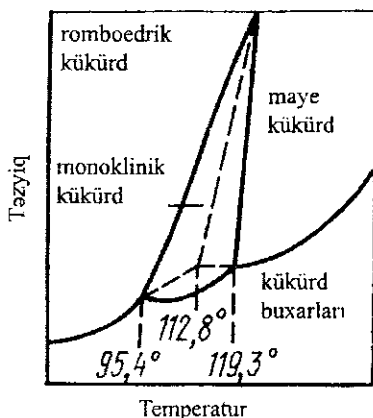
Kükürdü distillə etməklə ayırırlar. Yüksək təmizlikdə kükürdü almaq üçün onu karbon sulfiddə CS<sub>2</sub> həll edib, yenidən kristallıdırırlar.

**Xassələri:** Kükürdün bir neçə allotrop şəkildəyişməsi məlumdur. Adı şəraitdə sarı rom-bik kükürd ( $\alpha$ -S) stabildir. 94°C temperaturda  $\alpha$ -S monoklin  $\beta$ -kükürdə ( $t_{tr}=119,3^\circ\text{C}$ ) çevrilir.  $\beta$ -Kükürdün rəngi rombik kükürdə nisbətən solğundur. Otaq temperaturunda tədricən  $\beta$ -kükürd,  $\alpha$ -kükürdə çevrilir və iki kristalın konqlameratı (qarışığı) alınır.  $\alpha$ - və  $\beta$ -kükürdün molekulu 8 atomdan  $S_8$  ibarət olur və atomlar tacvari quru-luş əmələ gətirirlər. Zəncirlər arasında Van-der-Vaals qüvvələri mövcud olur.  $S_8$  molekulunda kükürd atomları  $sp^3$  hibrid vəziyyətin-dədirlər.  $\alpha$ -və  $\beta$ -S modifikasiyaları biri-birindən kristal quruluşunda  $S_8$  molekullarının qarşılıqlı yerləşməsi ilə fərqlənir.



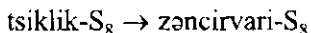
Şək.16. Kükürdün tacvari quruluşu

Başqa şəkildəyişmələr də S üçün xarakterikdir. Kükürd buxarlarını maye azotla soyudulmuş səthə kondensə edəndə purpur kükürd alınır. Təzyiq artıqca kükürdün başqa şəkildəyişmələrini də almaq olur. Kükürdün hal diaqramı 17 sayılı şəkildə verilmişdir:



Şək.17. Kükürdün hal diaqramı

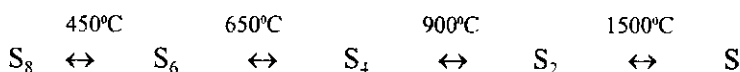
Maye kükürdü qızdırdıqda o, rəngini dəyişir. Kükürdün 187°C temperaturda özlüklüyü artmağa başlayır və təxminən 200°C temperatura qədər qızdırma prosesi davam etdirildikdə özlülük maksimuma çatır və kükürd tünd qəhvəyi rəngli qətranabənzər maddəyə çevrilir. Çevrilmənin səbəbi qapalı kükürd zəncirlərinin parçalanaraq, yüz minlərlə kükürd atomundan təşkil olunmuş uzun zəncirlərin əmələ gəlməsi olur:



zəncirvari-S<sub>8</sub> + tsiklik-S<sub>8</sub> → zəncirvari S<sub>16</sub> və s.

Polimerləşmə prosesi biradikal mexanizm üzrə gedir və təxminən 180°C temperaturda 200 mindən çox kükürd atomlarından ibarət uzun zəncirlər yaranır. 300°C-dən yuxarı temperaturalarda kükürd yenidən axıcı hala keçir, bu isə kükürd zəncirlərinin qırılması ilə izah edilir. Qaynama temperaturunda kükürd buxarları 59% (həcmilə) - S<sub>8</sub>, 34% S<sub>6</sub>, 4% S<sub>4</sub>, 3% S<sub>2</sub> ibarət olur

Kükürd buxarı üçün aşağıda göstərilən tarazlıq sxemi xarakterdir:



Yüksək temperatura qədər qızdırılmış maye kükürdü soyuq suya tökdükdə qara rəngli, yapışqan xassəli, uzanan kütləyə - plastik kükürdə çevrilir. Plastik kükürd otaq temperaturunda 1 saat müddətində qaldıqda α-S (rombik) çevrilir.

**Kimyəvi xassələri:** Birləşmələrində kükürdün koordinasiya ədədi əsasən 4-ə bərabərdir (sp<sup>3</sup>), lakin o, 6 koordinasiyalı (sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>) da ola bilər.

Kükürd otaq temperaturunda flüorla sürətlə, Hg və Ag ilə isə yavaş reaksiyaya girir. Qızdırdıqda kükürd əksər bəsit və mürəkkəb maddələrlə fəal reaksiyaya daxil olur.

Oksigendən fərqli olaraq kükürd həm oksidləşdirici:



həm də reduksiyaedici ola bilər:



Kükürd disproporsiyonlaşa bilər





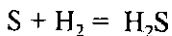
Oksigenə nisbətən kükürd zəif oksidləşdiricidir

$$\Delta G_{\text{ZnS}} = -201 \text{ kC/mol}$$

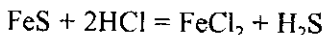
$$\Delta G_{\text{ZnO}} = -321 \text{ kC/mol}$$

Lakin  $S_8$  molekulu  $O_2$  molekuluna nisbətən az davamlı olduğu üçün bəzi maddələr kükürdlə oksigenə nisbətən daha tez reaksiyaya girirlər. Məsələn, Pb, Cu, Fe qızdırıqda kükürdlə ani olaraq birləşirlər.

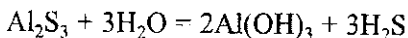
**Hidrogenli birləşmələri:**  $H_2S$ ,  $H_2S_2$  və  $H_2S_n$  tiplidir. Ən mühüm birləşməsi  $H_2S$  - hidrogen sulfiddir. O, yüksək temperaturda hidrogen ilə kükürdün qarşılıqlı təsirindən alınır:



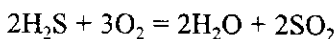
Reaksiya rombik kükürd  $1/8 S_8$  əvəzinə S ilə götürülüb. Bu zaman alının hidrogen sulfid təmiz olmur. Onun tərkibinə  $AsH_3$ ,  $SiH_4$  və s. qarşılıqları daxil olur. Laboratoriyada  $H_2S$  Kipp aparatında alırlar:



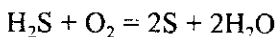
Az miqdarda təmiz hidrogen sulfidi  $Al_2S_3$  (təmiz Al və S-dən alınmış) hidroliz edərək alırlar:



$H_2S$  lax yumurta iyi verən qazdır. Hidrogen sulfiddə hidrogen əlaqəsi suya nisbətən çox zəif olduğundan o,  $-86^\circ\text{C}$  temperaturda əriyir,  $-60^\circ\text{C}$  temperaturda isə qaynayır, zəhərlidir. Molekulu bucaq quruluşudur,  $\angle HSH = 92^\circ$ ,  $d(H - S) = 0,133 \text{ nm}$ . Elə buna görə də o polyar molekuladır.  $H_2S$  qüvvətli reduksiyaedicidir. Havada yanır. Onun tam yanma reaksiyası:

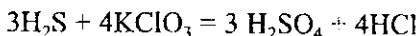
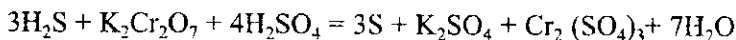


natamam yanma reaksiyası isə, aşağıdakı



kimidir. Bu reaksiyadan qaz fazasında kükürd almaq üçün istifadə edirlər.

Hidrogen sulfid qüvətli reduksiyaediciyədir. O. əksər oksidləşdiricilərlə reaksiyaya daxil olaraq ya sərbəst S və ya da kükürdün müsbət oksidləşmə dərəcəli birləşmələrini əmələ gətirir:



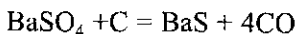
Suda  $\text{H}_2\text{S}$  yaxşı həll olur (1 həcm suda  $20^\circ\text{C}$  temperaturda 3 həcm  $\text{H}_2\text{S}$ ). Məhlulda zəif ikiəsaslı turşu əmələ gətirir ( $K_1 = 0,87 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 0,87 \cdot 10^{-14}$ ).



İki mərhələdə dissosiasiya edir:

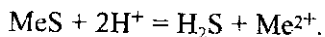


Metallarla duzları sulfidlər adlanır. Sulfidləri dəyişmə reaksiyası, metallarla kükürdün birbaşa qarşılıqlı təsiri nəticəsində almaq olar. Fəal metalların sulfidlərini onların sulfatlarını kömürlə reduksiya etməklə alırlar:

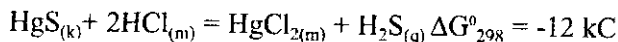
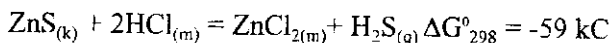
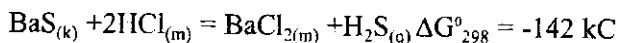


Sulfidlərin əksəriyyəti rənglidir: CuS, NiS, PbS - qara, MnS - açıq çəhrayı rəngli, ZnS - ağdır. Sulfidlərdən - qələvi metalların və ammonium sulfidləri suda yaxşı həll olur, qalanları pis həll olur.

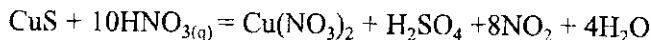
Bəzi suda həll olmayan sulfidlər (FeS, ZnS, MnS) qeyri-oksidləşdirici turşularda həll olur:



Bu reaksiyanın istiqaməti metal sulfidin həll olma hasilindən asılıdır. Beləliklə, həllolma hasilı kiçik olan sulfidlər turşuda həll olmurlar.  $\Delta G$ -ni hesablamaqla da reaksiyanın getməsinə təyin etmək olar:



Bəzi sulfidlər ( $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{As}^{+3}$ ,  $\text{As}^{+5}$ ,  $\text{Sb}^{+3}$ )  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ilə həll olan tio- birləşmələr əmələ gətirilər. Sulfidlərin bu növ həllolma xassələrindən analitik kimyada metalların ayrılmasında istifadə edirlər. Oksidləşdirici olmayan turşularda həll olmayan sulfidləri çar arağında və ya qatı  $\text{HNO}_3$ -də həll edərək məhlula keçirilər.



Qələvi və qələvi-torpaq metalları üçün hidrosulfidlər məlumdur:  $\text{Me}^+\text{HS}$  və  $\text{Me}^{2+}(\text{HS})_2$ .

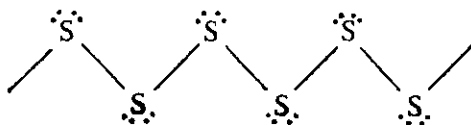
$\text{Ca}^{2+}$  və  $\text{Sr}^{2+}$  hidrosulfidləri davamsızdır. Zəif turşunun duzları olduqları üçün həll olan sulfidlər suda hidroliz edirlər. Yüksək oksidləşmə dərəcəsi olan elementlərin sulfidlərinin ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  və s.) hidroliz reaksiyası axıra qədər gedir yəni dönər deyildir.

Kükürdün homozəncir əmələ gətirmə qabiliyyəti onun hidrogen və fəal metallarla polisulfidlər əmələ gətirməsinə səbəb olur:  $H_2S_n$  və  $Me_2S_n$ .

Məsələn  $Na_2S_3$  aşağıdakı kimi alırlar.

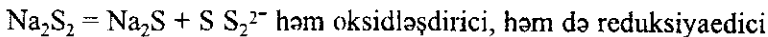
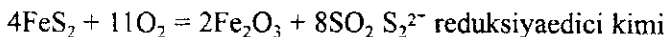
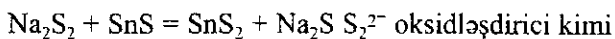
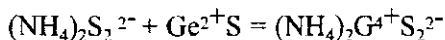


Polisulfid məhluluna HCl əlavə etdikdə polisulfid turşuları  $H_2S_n$  (sulfanlar) qarışığı alınır ki, bunlar turş mühitdə davamlı, sarı yağvari maddələrdir. Polisulfid və polisulfanlar kükürd atomlarından təşkil olunmuş ziqzaqvari zəncirlərdir:

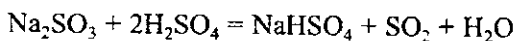


Zəncirlər ya hidrogen ya da ki qələvi metal atomları ilə bitirlər. Bu zəncirlərdə kükürd atomları  $sp^3$  hibrid vəziyyətində olur.

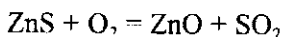
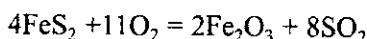
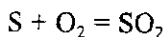
Polisulfidlərdə ( $H_2S_n$ -nin törəmələri)  $n = 2-9$  arasında dəyişir, tək  $(NH_4)_2S_9$  məlumdur. Polisulfidlər üçün həm oksidləşdirmə və həm də reduksiya reaksiyaları xarakterdir:



**Oksigenli birləşmələri:** Kükürd oksigenlə bir neçə birləşmə  $S_2O$ ,  $SO$ ,  $S_2O_3$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$  əmələ gətirir, bunlardan praktiki əhəmiyyəti olanlar  $SO_2$  və  $SO_3$ -dür. Kükürd oksidi (IV)  $SO_2$ , laboratoriyada sulfid turşusunun duzlarından alırlar:

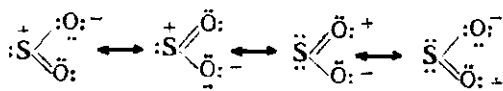


Kükürd dioksidi sənayedə sərbəst kükürdün və sulfid mineral-larının yandırılmasından alırlar:

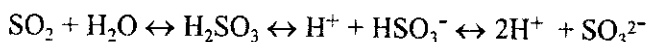


Azərbaycan alimləri konversiya edilmiş təbii qazla istehsalat qaz tullantılarından kükürd qazının alınma texnologiyasını vermişlər.

$\text{SO}_2$  sulfat turşusu və başqa kimyəvi məhsulların alınmasında geniş istifadə edilir.  $\text{SO}_2$  - rəngsiz, boğucu, asan mayeyə çevrilən, zəhərli qazdır. Ərimə temperaturu - 75°C, qaynama temperaturu isə 10°C-dir. Quruluşu ozonun quruluşuna oxşayır:

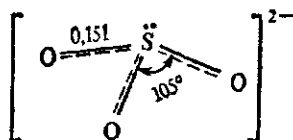


Suda yaxşı həll olur 20°C temperaturda 1 həcm suda 36 həcm  $\text{SO}_2$  həll olur. Polyar molekuludur. Suda həll olan  $\text{SO}_2$  molekullarının yalnız bir qismi su ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq sulfit turşusu əmələ gəlir və aşağıdakı tarazlıq yaranır:

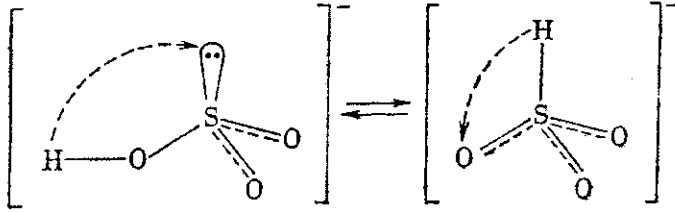


Sufit turşusu yalnız məhlulda mövcud olan orta qüvvəli turşudur ( $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 6 \cdot 10^{-3}$ ).

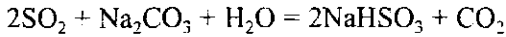
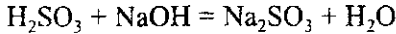
$\text{SO}_3^{2-}$  ionunda kükürd  $\text{sp}^3$  hibrid vəziyyətindədir. Bu ionun quruluşu aşağıdakı kimidir:



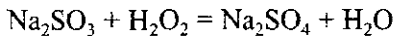
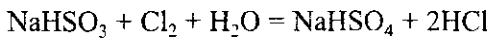
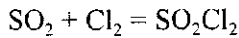
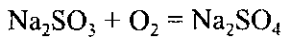
$\text{HSO}_3^-$  ionunun iki tautomer izomeri mövcuddur:



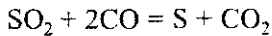
$\text{HSO}_3^-$  ionunun hər iki tautomer formasının törəmələri alınmışdır. Sulfit turşusu iki növ duz - sulfitlər və hidrosulfitlər əmələ gətirir.

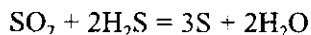


$\text{H}_2\text{SO}_3$  və  $\text{SO}_2$  -də (+4) oksidləşmə dərəcəsi kükürd üçün qeyri-stabil olduğundan bu birləşmələr və onlara uyğun gələn duzlar özlərini daha çox reduksiyaedici kimi aparırlar. Belə ki, sulfitlər havanın oksigeni ilə tədricən sulfatlara qədər oksidləşirlər:

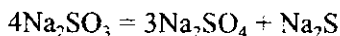


Qüvvətli reduksiyaedicilərlə isə onlar oksidləşdirici olurlar:

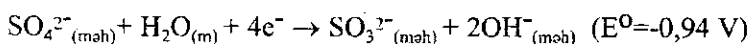
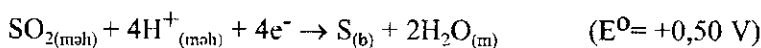




Qızdırıldıqda sulfidlər disproporsionlaşirlar:



Qeyd etmək lazımdır ki, oksoanionların oksidləşdirici və reduksiyaedici xassələrinə təsir edən faktorlardan biri reaksiya mühitində pH -in qiymətləridir. Bu asılılıq  $\text{SO}_2$  və  $\text{SO}_3^{2-}$  ionu üçün özünü aydın göstərir. Reduksiya prosesləri turş mühitdə daha asan getdiyindən, kükürdün +4 oksidləşmə dərəcəli birləşmələri özlərini bu halda oksidləşdirici kimi aparırlar, digər tərəfdən isə qələvi mühitdə onlar reduksiyaedici xassələrə malik olurlar:



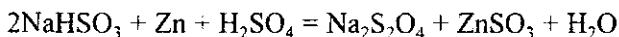
Turş mühitdə mövcud olan əsas hissəciklər  $\text{H}_2\text{SO}_3$  deyil  $\text{SO}_2$ -dir. Qələvi mühitdə isə məhlulda  $\text{HSO}_3^-$  ionları yuxarıda qeyd edildiyi kimi iki tarazlıq formasında ( $\text{H} - \text{SO}_3^-$  və  $\text{H} - \text{OSO}_2^-$ ) mövcuddur.  $\text{SO}_2$ -nin zəif oksidləşdirici xassələri onun disenfeksiyaedici və ağardıcı kimi yeyinti sənayesində (əsasən də quru meyvə və çaxırlar üçün) tətbiq edilməsi üçün zəmin yaratmışdır.

Hidrosulfidləri zəif qızdırıldıqda onlar piroksotiosulfatlara  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$  çevrilirlər:



Piroksotiosulfatları suda həll etdikdə reaksiya geri qaydır.

Turş mühitdə sulfidləri sinklə reduksiya etdikdə ditionit turşusunun ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) duzları alınır:

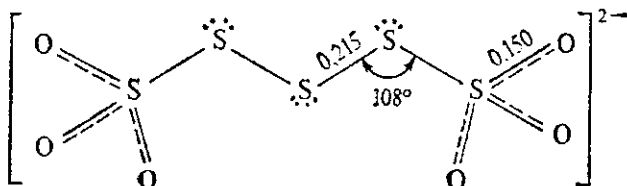


Məhluldan natrium ditioniti  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ayırmaq mümkündür, o ən qüvvətli reduksiyaediciyə bərabərdir.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  məhlulu fəal surətdə oksigeni udur, oksidləşəndə isə sulfid və ya sulfata çevrilir.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  - davamsızdır və ehtimal var ki, 2 tautomer formada mövcud olur.

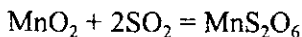
Ditionitdən başqa politionitlər də məlumdur ümumi formulu  $\text{Na}_2\text{S}_n\text{O}_4$  ( $n = 3-6$ ) kimidir. Politionitlər məhlulunu kükürd tozu ilə qızdırıldıqca natrium-tiosulfat (və ya hiposulfat) alınır.

Duru  $\text{SO}_2$  məhlulundan hidrogen sulfid keçirdikdə Vakendroder mayesi alınır. Bu mayenin tərkibi əsasən  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  ( $n=3-20$ ) tərkibli politionat turşularından və müəyyən qədər kolloid şəkilli kükürddən ibarət olur. Politionat turşularında  $sp^3$  hibrid vəziyyətində olan kükürd atomları öz aralarında zəncir yaradırlar. Yalnız uc nöqtələrdəki kükürd atomlarının hərəsi eyni zamanda üç oksigen atomu ilə birləşmiş olur:



Polition turşuları sərbəst halda alınmamışlar. Onlar qüvvətli turşular sırasına daxil olurlar. Qələvi metalların politionat duzları davamlı maddələrdir. Politionat turşularının turş duzları məlum deyil.

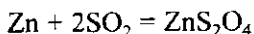
Ditionat turşusu politionat turşularına aid edilmir. Bu isə  $[\text{SO}_3]$  qruplarının öz aralarında kükürd körpücüyü ilə yox, birbaşa birləşməsilə əlaqədardır.  $\text{MnO}_2$  suspenziyasının içərisindən  $\text{SO}_2$  qazı buraxıldıqda manqanın ditionat duzu alınır:



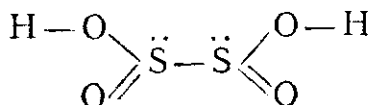
Bu duzun tərkibində kükürdün oksidləşmə dərəcəsi (+5) bərabərdir.

Sink tozu əksinə olaraq  $\text{SO}_2$ -ni reduksiya edərək, ditionit turşusunun sink duzunu əmələ gətirir:

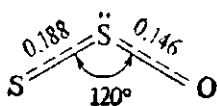




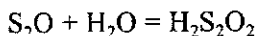
Burada kükürd, oksidləşmə dərəcəsinə (+4)-dən (+3) qədər dəyişir.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ikiəsaslı orta qüvvəli turşudur:



Kükürdün (+4) oksidləşmə dərəcəsinə uyğun olan digər oksidi  $\text{S}_2\text{O}$  və ya  $\text{S}(\text{SO})$  öz quruluşuna görə  $\text{SO}_2$  kimidir:



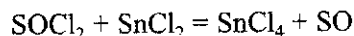
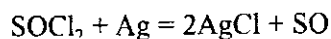
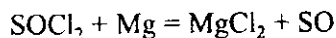
Sarı rəngli qaz olan  $\text{S}_2\text{O}$  su ilə asanlıqla reaksiyaya girərək tiosulfit turşusunu əmələ gətirir:



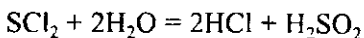
Tiosulfit turşusu və onun duzları sərbəst halda alınmamışdır.

Kükürdün (+3) oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn suboksidi  $\text{S}_2\text{O}_3$  məlumdur. Bu oksid quru  $\text{SO}_3$  ilə toz halında kükürd arasındakı qarşılıqlı təsir nəticəsində alınır. Bu oksid davamsız birləşmə olduğundan disproporsionlaşaraq  $\text{SO}_2$  və  $\text{S}$  parçalanır.

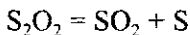
Kükürdün (+2) oksidləşmə dərəcəsinə uyğun olan oksidi  $\text{SO}$ , ona müvafiq turşu isə  $\text{H}_2\text{SO}_2$  sulfoksil turşusudur.  $\text{SO}$ , tionil xloridi maqnezium, gümüş və ya qalay xlorid (II) ilə reduksiya etməklə alırlar.



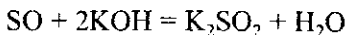
Sulfoksil turşusu, kükürd xloridin (II) hidrolizi nəticəsində alınır:



SO rəngsiz qazdır,  $-120^\circ\text{C}$  temperaturda tünd qırmızı rəngli mayeyə çevrilir və dimerləşərək  $\text{S}_2\text{O}_2$  əmələ gətirir. O isə öz növbəsində asanlıqla disproporsiyonlaşır.

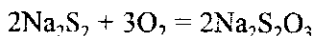


SO turşu anhidridi deyildir, lakin ona müvafiq gələn duzlar mövcuddur:

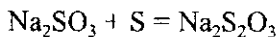


Nisbətən geniş məlum olan duzu  $\text{CoSO}_2$  kobalt sulfoksildir.

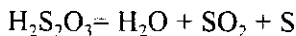
Formal olaraq tiosulfat turşusunda və onun duzlarında, məsələn, natrium tiosulfat və ya natrium hiposulfidə kükürd atomlarının oksidləşmə dərəcəsi (+2) bərabərdir. Məhluldan bu duz,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  şəkilində ayrılır. Sənayedə  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  natrium disulfidin havanın oksigeni ilə oksidləşdirilməsindən alırlar:



Bu birləşmələr eyni zamanda tünd sulfid məhlullarının narınlaşdırılmış kükürd ilə qaynadılması nəticəsində də alınır:

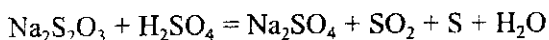
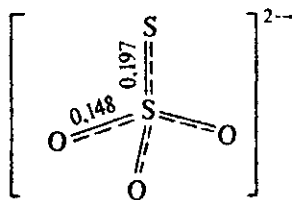


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  - qüvvətli turşudur ( $K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$ ), otaq temperaturunda davamsız olub parçalanır:

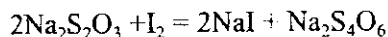
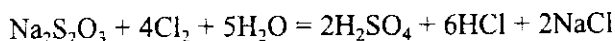


Tiosulfat ionu aşağıdakı quruluşa malikdir:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  məhlulunu turşulaşdırdıqda, aşağıdakı reaksiya gedir:

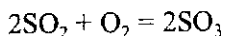


$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  qüvvətli reduksiyaediciidir:



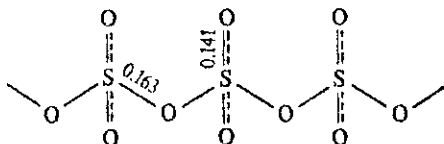
Sonuncu reaksiya nəticəsində  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  natrium tetratonat duzu alınır. Bu reaksiya dəqiq miqdarı getdiyindən, o, analitik kimyada yodometrik üsulun əsasını təşkil edir və həcmi analizdə titrləmədə istifadə edilir.

Sulfat anhidridi kimi məlum olan  $\text{SO}_3$  - kükürd oksidi (VI), kükürd qazının  $\sim 500^\circ\text{C}$  temperaturda havanın oksigeni ilə katalitik oksidləşdirməsi üsulu ilə alırlar.



Katalizator olaraq əvvəllər Pt istifadə edilirdi. Hal-hazırda isə katalizator kimi  $\text{V}_2\text{O}_5$  tətbiq edilir. Prosesin aparılması üçün  $\text{SO}_2$  qarışıqlardan (As, Te və  $\text{H}_2\text{O}$ ) təmizlənir.

$\text{SO}_3$  uçucu mayedir ( $t_{\text{qay}} = 44,8^\circ\text{C}$ ).  $\text{SO}_3$  donor-akseptor əlaqələri hesabına polimerləşərək açıq ziqzaqvari və qapalı zəncirli müxtəlif modifikasiyalar əmələ gətirir. Sulfat anhidridinin modifikasiyalarından



biri olan  $\beta$ -SO<sub>3</sub> kristalları uzun iynələrdən ibarət olub, ipək sap kimi parıldayır, 32°C temperaturda əriyir, ziqzaq şəkilli zəncir əmələ gətirir.

Qaz fazasında SO<sub>3</sub> üçbucaq quruluşludur,  $\angle$ OSO = 120°,  $d$ (S-O) = 0,141 nm:

Maye hala çevrildə qapalı (tsiklik) trimer  $\alpha$ -SO<sub>3</sub> modifikasiyasını əmələ gətirir ( $t_{tr}$ =17°C şüşəvari kütlə).

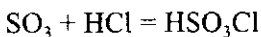
Səthi tor şəkilli  $\gamma$ -SO<sub>3</sub> ( $t_{tr}$  = 62°C təzyiqlik altında), fəza quruluşlu  $\sigma$ -SO<sub>3</sub> (təzyiqlik altında  $t_{tr}$ =95°C) modifikasiyaları da məlumdur.

Polimer quruluşlar asanlıqla bir-birinə keçir. Kükürd ilə oksigen bu quruluşlarda tetraedrik əhatədə ( $sp^3$ ) olurlar.

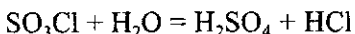
Sulfat anhidridi 600°C temperaturda parçalanır.



Kükürd oksidi (VI) xlorid turşusu ilə reaksiyaya daxil olaraq xlor-sulfanat turşusu əmələ gətirir:

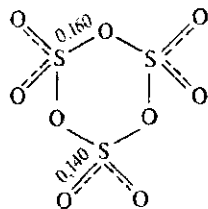
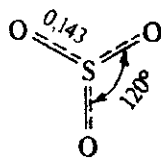


Xlor-sulfanat turşusu havada tüstülənən mayedir, 80°C temperaturda qaynayır, 152°C temperatura qədər qızdırdıqda isə parçalanır. O, hidroliz edərək sulfat və xlorid turşularını əmələ gətirir:



Su ilə SO<sub>3</sub> şiddətlə birləşərək H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> əmələ gətirir.

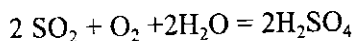
**Sulfat turşusu - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.** Sənayedə sulfat turşusunu kontakt və nitroz üsulları ilə alırlar: Kontakt aparatında alınmış qaz halında SO<sub>3</sub> su buxarı ilə duman şəklində H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> əmələ gətirdiyindən, onu nisbətən



qatı sulfat turşusu ilə (kontakt üsulu) uddururlar. Kontakt üsulunun ikinci mərhələsi olan kükürd dioksidinin katalitik oksidləşməsi, katalizator kimi vanadium (V) oksidinin iştirakı ilə gedir. Prosesdə aralıq məhsul kimi vanadil sulfat ( $\text{VOSO}_4$ ) alınır. Burada  $\text{V}_2\text{O}_5$  oksidləşdirici kimi iştirak edərək, kükürdü +4 oksidləşdirmə dərəcəindən +6 oksidləşmə dərəcəsinə qədər oksidləşdirir, sonradan isə özü prosesin əsas komponenti olan oksigen ilə yenidən oksidləşərək ilkin vanadium(V) oksidinə çevrilərək, reqenerasiya ( $\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{4+}$ ) olunur.

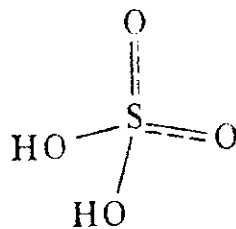
$\text{SO}_3$ -ün sulfat turşusunda məhluluna oleum (latınca yağ deməkdir) deyirlər. Onun tərkibində  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$  və s. turşu qarışıqları olur. Sənayedə alınan oleumun tərkibinə 25-65%  $\text{SO}_3$  daxildir. Kontakt üsulu ilə 92,5%-li  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alınır. Sonra duru turşu ilə qarışdıraraq istənilən qatılıqda  $\text{H}_2\text{SO}_4$  almaq mümkün olur. Reaktiv kimi ~ 95%-li sulfat turşusu hesab olunur. 100%-li sulfat turşusunun texniki adı monohidratdır ( $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Nitroz üsulu ilə kükürd qazı, katalizator kimi  $\text{NO}$  və  $\text{NO}_2$  qazlarının qarışığının iştirakı ilə oksidləşdirilir:



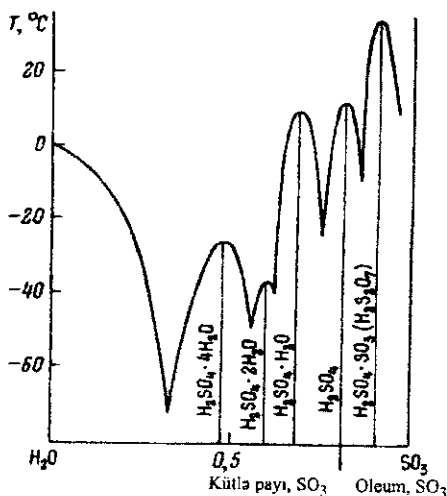
Nitroz üsulundan 75%-li  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alınır.

**Sulfat turşusunun xassələri.**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  özlü mayedir, 100% -li sulfat turşusu  $0^\circ\text{C}$  temperaturda əriyir,  $340^\circ\text{C}$  temperaturda isə qaynayır, dəridə yara əmələ gətirir. Onun quruluşu şəkildə verilmişdir:



$\text{H}_2\text{SO}_4$  qüvvətli oksidləşdirici xassələrə malik, hiqroskopik maddədir. Suyu qatı  $\text{H}_2\text{SO}_4$  üzərinə tökdükdə, maye partlayışla qaynayaaraq kənara sıçrayır. Turşunu durultmaq üçün, onu nazik axınla suya əlavə etmək lazımdır.

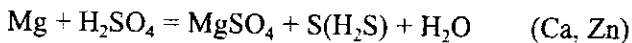
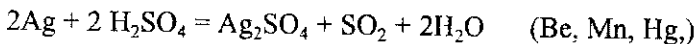
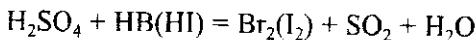
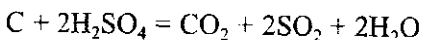
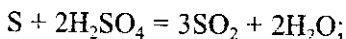
$\text{H}_2\text{SO}_4$  quvvətli turşudur ( $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ ). Su ilə  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  və  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hidratlar əmələ gətirir. Ən davamlı hidrat



Şək.18.  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  sisteminin hall diaqramı

$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  sisteminin hal diaqramı 18 sayılı şəkildə verilmişdir.

Sulfat turşusu şiddətli oksidləşdiricidir. Kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı o, adətən  $\text{SO}_2$ -yə çevrilir.



Soyuq  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dəmiri passivləşdirdiyindən, onu dəmir qablarda nəql edirlər.

Sulfat turşusu normal və turş duzlar əmələ gətirir. Sulfat turşusunun əksər duzları suda həll olur. Onlardan  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (əvvəllər kuporos adlandırılırdı) duzlarının kristallaşma suyu vardır.

Suda həll olmayan duzları  $CaSO_4$ ,  $SnSO_4$ ,  $BaSO_4$ ,  $PbSO_4$  ( $CaSO_4$ -müstəsna olmaqla) kristalhidrat əmələ gətirmir. Həmin sırada duzların həllolma qabiliyyəti azalır.  $PbSO_4$  praktiki olaraq suda həll olmur.

Sulfat turşusunun ikiqat duzları  $M^{+}$ ,  $M_2^{+3}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  ( $M^{+1} = Na, K, Rb, Cs, NH_4^+, Tl$ ;  $M^{2+} = Al, Cr, Fe, Mn, Ti, V, Ga$ ) zəylər adlanır və suda yaxşı həll olurlar.

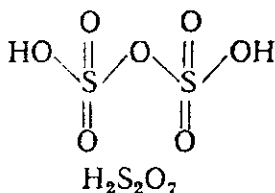
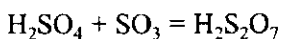
Əksər sulfatları qızdırdıqda, onlar  $SO_3$  və metal oksidinə,  $SO_3$  isə yuxarı temperaturalarda  $SO_2$  və  $O_2$  parçalanır.

Metalların fəallığı artıqca onların sulfatlarının davamlılığı artır, belə ki,  $Na_2SO_4$  1000°C temperaturda belə parçalanmır,  $CuSO_4$  isə yalnız 650°C yüksək temperaturalarda parçalanır.

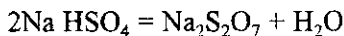
Fəal metallar turş duzlar hidrosulfatlar əmələ gətirilər:  $KHSO_4$ ,  $NaHSO_4$  və s.

### Pirosulfat turşusu - $H_2S_2O_7$

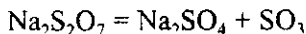
Pirosulfat turşusu sulfat turşusu ilə kükürd oksidinin (VI) qarşılıqlı təsir məhsuludur:



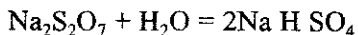
Bərk maddədir,  $t_{er} = 35^\circ C$ . Su ilə qarşılıqlı təsir zamanı sulfat turşusuna çevrilir. Hidrosulfatları qızdırmaqla pirosulfat turşusunun duzlarını almaq olar:



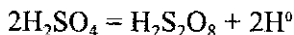
Temperatur artdıqda pirosulfatlar parçalanaraq sulfat anhidridi və sulfatlar əmələ gətirirlər:



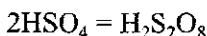
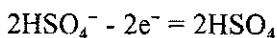
Pirosulfatlar su ilə reaksiyaya girdikdə yenidən hidrosulfatlara çevrilirlər:



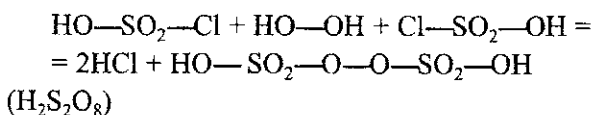
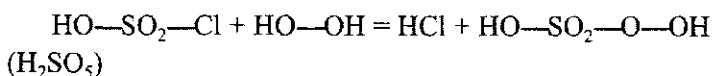
**Persulfat turşusu** -  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  sulfat turşusunu elektrokimyəvi oksidləşdirməklə almaq olar:



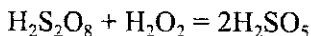
Katod üzərində reduksiya olunaraq hidrogen qazı kimi ayrılır. Anod üzərində hidrosulfat anionu oksidləşərək əvvəlcə hidrosulfat radikalına sonra isə dimerləşərək diperoxsulfat turşusuna çevrilir:



Peroxsulfat turşularını xlorulfon turşusu ilə hidrogen peroksidin qarşılıqlı təsirindən də alırlar:



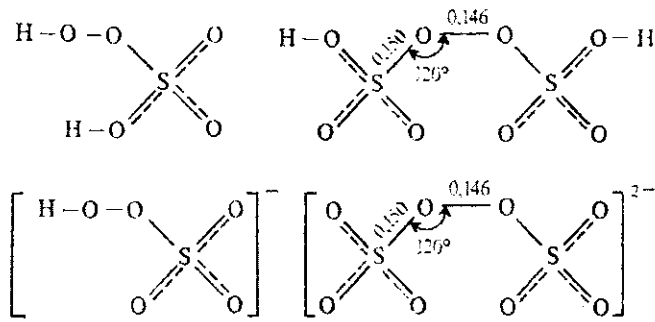
**Peroxsulfat və ya Karo turşusunu** -  $\text{H}_2\text{SO}_5$  diperoxsulfat turşusu ilə hidrogen peroksidin qatı məhlulunun qarşılıqlı təsirindən də almaq olar:





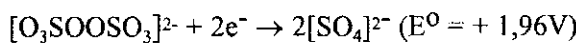
Peroksosulfat turşusu kristallik ( $t_{\text{er}} = 47^{\circ}\text{C}$ ), qüvvətli oksidləşdirici xassələrə malik olan maddədir.

Peroksosulfat  $\text{H}_2\text{SO}_5$  (Karo turşusu) və diperoxosulfat turşularının və ionlarının quruluşu aşağıda göstərildiyi kimidir:

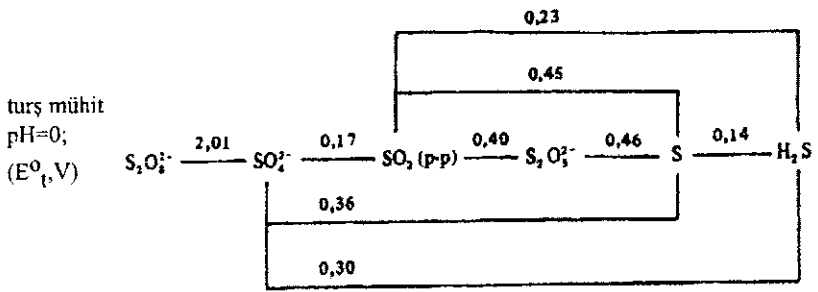


Bu turşuların quruluşu peroksid körpüçüklərinin mövcudluğu ilə xarakterizə edilir.

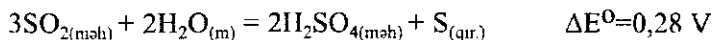
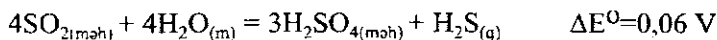
Diperoxosulfat turşusu kristallik maddədir ( $t_{\text{er}} = 65^{\circ}\text{C}$ ), asanlıqla  $\text{H}_2\text{SO}_4$  və  $\text{O}_2$  parçalanır.  $\text{O}_3\text{SOOSO}_3^{2-}$  diperoxosulfat anionu çox qüvvətli oksidləşdiricidir:



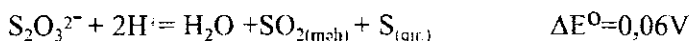
İndi isə kükürdün müxtəlif oksidləşmə dərəcəli birləşmələrinin turş, əsasi və neytral mühidə çevrilmə reaksiyalarının oksidləşmə-reduksiya potensiallarının dəyişmə sxemini nəzərdən keçirək:



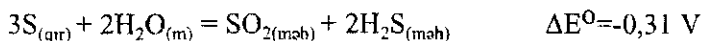
Sxemə əsaslanaraq deyə bilərik ki, termodinamiki nöqtədən nəzərdən burada aşağıdakı çevrilmələrin getməsi mümkündür:



Tərkibində formal olaraq +2 oksidləşmə dərəcəli kükürd saxlayan tiosulfat anionu sxemə əsasən  $\text{SO}_2$  və S əmələ gətirməklə disproporsionlaşır:

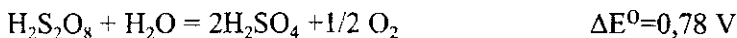


Sərbəst kükürd turş mühitdə disproporsionlaşmaya qarşı davamlıdır:

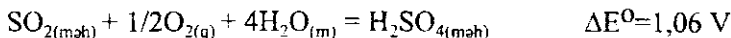


Bu reaksiyaya əsasən, əks reaksiyanın özbaşına gedə bilməsi haqda nəticə çıxarmaq olar.

Turş mühitdə  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ionu qüvvətli oksidləşdirici olduğundan, o, suyu, diperoक्सulfat turşusu məhlullarını parçalayaraq oksigen əmələ gətirir:

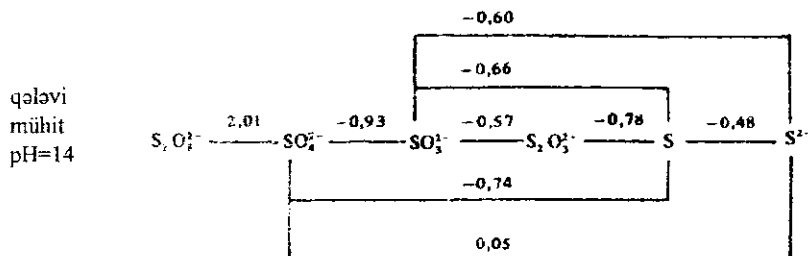


Bu sxemə əsasən +6 oksidləşmə dərəcəli kükürd saxlayan oksoidlər müstəsna olmaqla bütün birləşmələr havanın oksigeninin təsiri altında oksidləşir:

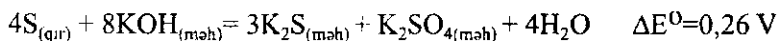
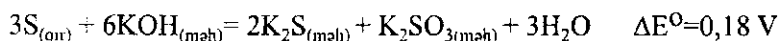
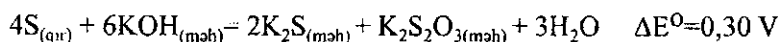


Beləliklə standart turş mühitdə havanın oksigeni ilə təmasda yalnız  $\text{SO}_4^{2-}$  ionu davamlıdır.

Məlum olduğu kimi Nernst tənliyinə əsasən, pH artdıqca oksidləşmə-reduksiya potensiallarının müsbət qiymətləri kiçilir. Aşağıdakı sxemdə kükürd birləşmələrinin çevrilmələri əks olunmuşdur. Sxema əsasən standart əsasi mühitdə demək olar ki, bütün oksidləşmə-reduksiya potensialları ( $E^0, V$ ) mənfi qiymətlər almış olur:

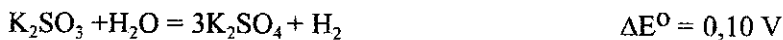


Sxemdən görüldüyü kimi  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$  keçidi pH-dan asılı deyil və məhz buna görə də persulfat ionu əsasi mühitdə də qüvvətli oksidləşdirici kimi qalır. Sərbəst kükürd xlorla analogi olaraq əsasi mühitdə disproporsionlaşaraq,  $\text{S}^{2-}$  və  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  və ya  $\text{SO}_4^{2-}$  ionlarını əmələ gətirir:



$\text{SO}_3^{2-}$  ionu əsasi mühitdə disproporsionlaşmaya və su ilə münasibətə görə davamsızdır ( $E^0_{\text{qH}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,83 \text{ V}$ ):





Qeyd edək ki, qələvi mühitdə  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ionu disproporsinlaşmır yəni əks reaksiya daha xarakterdir:



$E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,40 \text{ V}$  olduğunu nəzərə alsaq, aydın olar ki, oksigen mühitdə olan kükürdün bütün ionlarını  $\text{SO}_4^{2-}$  qədər oksidləşdirməlidir. Bu isə o deməkdir ki, turş mühitdə olduğu kimi qələvi mühitdə də yalnız  $\text{SO}_4^{2-}$  ionları davamlıdır. Lakin kinetik faktorlar səbəbindən göstərilən reaksiyalardan çoxu real şəraitdə getmir. Belə ki sərbəst kükürd standart şəraitdə reaksiyaya daxil olmayaraq, yalnız qaynadıldıqda qələvi və sulfid məhlulları ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Eyni zamanda oksigenin iştirakı ilə gedən reaksiyaların aktivləşmə enerjiləri yüksək olduğundan, standart şəraitdə bu proseslərin sürəti kiçik olur. Lakin buna baxmayaraq həm sulfid turşusu və həm də sulfid məhlulda havanın iştirakı ilə  $\text{SO}_4^{2-}$  ionlarına qədər oksidləşirlər.  $\text{SO}_3^{2-}$  ionları turş və qələvi mühitdə reduksiyaedici xassələrə malikdir. Qatı sulfat turşusu qüvvətli oksidləşdirici xassələrə malik olmasına baxmayaraq, duru məhlullarda mövcud olan  $\text{SO}_4^{2-}$  ionları zəif oksidləşdiricidir.

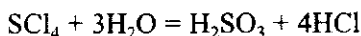
**Kükürdün halogenlərlə birləşmələri.** Kükürd yoddan başqa bütün halogenlərlə birbaşa birləşərək müxtəlif birləşmələr əmələ gətirir.

Halogenlər arasında kükürdlə ən çox birləşmə əmələ gətirən flüorudur. Kükürdlə flüorun birbaşa qarşılıqlı təsiri nəticəsində  $\text{SF}_6$  əmələ gəlir. Bu zaman az miqdarda  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  və  $\text{SF}_4$  qarışıqları olur.

$\text{SF}_6$  - qazdır,  $-64^\circ\text{C}$  temperaturda süblimə edir,  $-50^\circ\text{C}$  temperaturda və təzyiq altında əriyir. Kimyəvi cəhətdən inertdir  $\Delta G^0_{298} = -1103 \text{ kC/mol}$ . Otaq temperaturunda turşularla, qələvilərlə və su ilə reaksiya girmir. Kükürdün heksaflüoridində kükürd atomu  $sp^3d^2$  hibrid vəziyyətindədir.

$S_2F_{10}$  kimyəvi cəhətdən fəal, zəhərli mayedir. Suda tədricən hidroliz edir, yüksək temperaturalarda qüvvətli oksidləşdirici və flüorlaşdırıcı agentdir.  $SF_4$  çox reaksiyaya qabil qazdır, su ilə tez parçalanaraq  $SO_2$  və  $HF$  əmələ gətirir.

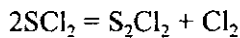
$SCl_4$  - mayedir,  $-30^\circ C$  temperaturda əriyir, az davamlıdır.  $SCl_4$  su ilə hidroliz edir:



Otaq temperaturunda parçalanır:

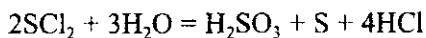


Əridilmiş kükürdün xlorlaşması zamanı onun di- və monoqlor törəmələri əmələ gəlir. Kükürd dioxlorid davamsız maddə olduğundan tədricən parçalanır:

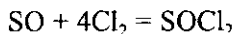


$S_2Cl_2$  - mayedir,  $-74^\circ C$  temperaturda əriyir,  $138^\circ C$  temperaturda isə qaynayır.

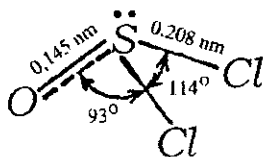
$SCl_2$  - qırmızı mayedir,  $-78^\circ C$  temperaturda əriyir,  $60^\circ C$  temperaturda isə qaynayır. Kükürd dioxlorid aşağıdakı reaksiya üzrə hidroliz edir:



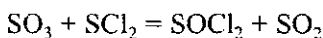
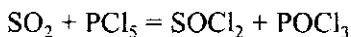
Kükürdün oksohalogenidləri də mövcuddur:



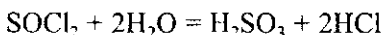
$SOCl_2$  - tionil xlorid və ya kükürd oksoxloriddə kükürd  $sp^3$  hibrid vəziyyətindədir. Rəngsiz mayedir ( $t_{er} = -104^\circ C$ ,  $t_{qay} = 76^\circ C$ ), quruluşu aşağıdakı kimidir:



Tionil xloridi göstərilən reaksiyalar üzrə də almaq olar:

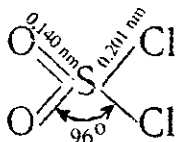


Su ilə hidrolizə uğrayır:

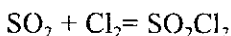


Deməli,  $\text{SOCl}_2$  sulfit turşusunun xlor anhidrididir.

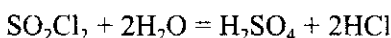
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$  - sulfuril xlorid, kükürd dioksoxloridin quruluşu aşağıdakı kimdir:



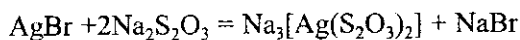
Bu birləşmə verilmiş reaksiya üzrə alınır:



Zəhərli mayedir, boğucu iyi vardır,  $-54^\circ\text{C}$  temperaturda əriyir,  $69^\circ\text{C}$  temperaturda qaynayır. Hidroliz edərək sulfat və xlorid turşularını əmələ gətirir:



**Tətbiqi.**  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  sulfat turşusunun alınmasında, kauçukun vulkanlaşdırılmasında geniş tətbiq edilir.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  milyon tonlarla MDB-də istehsal edidir. Sulfat turşusu mineral gübrələrin, viskoz ipəyinin, boya, partlayıcı və dərman maddələrinin istehsalında geniş tətbiq edilir. Eyni zamanda  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bir sıra metal və qeyri-metalların, başqa turşuların alınmasında, neft məhsullarının və mineral yağların təmizlənməsində istifadə olunur.  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_3$  selluloza istehsalında,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fotoqrafiya işlərində fotoemulsiyada reduksiya olunmamış  $\text{AgBr}$  kənar edilməsində (kompleks birləşmə şəklində) və təbabətdə tətbiq edilir.



Kükürdün çoxlu miqdarda digər birləşmələri də kimyəvi praktika-da geniş tətbiq edilir.

Kükürd canlı materiyada olan zülalların əvəzəilməz komponentlərindən biridir. O, makroelementlər sırasına daxil olaraq, insan orqanizminin 0,15-0,20%-in təşkil edir. Kükürdlə əsasən, tük, lələk, buynuz, epiderm (keratin) zülalları daha zəngindir. Canlı orqanizmlərdə kükürd saxlayan başqa üzvi maddələr (məsələn, vitamin B12), də vardır. Bitkilərdə də kükürdlü üzvi birləşmələr (xardalda) mövcuddur.

Bəzi bakteriyalar (thiospirillum) və yosunlar (Beqqiotoa) hidrogen sulfidi kükürdə qədər oksidləşdirərək, onu hüceyrələrdə toplayırlar (~25%-ə qədər).

Kükürd dəri xəstəliklərinin müalicəsi üçün tətbiq edilən bir sıra məlhəmlərin tərkibinə daxil olur. O, müxtəlif dərmanların (sulfanilamid preparatlarının) tərkib hissəsidir.

Tərkibində həll olmuş H<sub>2</sub>S olan bir sıra təbii mineral sular və həmçinin müalicəvi xassələrə malik palçıqlar müxtəlif xəstəliklərin müalicəsində geniş tətbiq olur.

## SELEN YARIMQRUPU ELEMENTLƏRİ



Selen yarımqrupu elementlərinə  $^{78}_{34}\text{Se}$ ;  $^{127,6}_{52}\text{Te}$ ,  $^{209}_{84}\text{Po}$  aiddir. Onların ümumi elektron formulu  $...ns^2np^4nd^0$  kimidir.

Bu elementlərin bəzi xassələri 2 saylı cədvəldə verilmişdir. VI qrupun tipik elementləri olan oksigen və kükürddən selen yarımqrupu elementlərinə keçdikcə atom radiuslarının artması ilə ionlaşma potensiallarının və nisbi elektromənfiliyin kiçilməsi baş verir və bununla əlaqədar olaraq elementlərin metallıq xassələri güclənir. Eyni zamanda kükürddən tellura getdikcə müsbət oksidləşmə dərəcələrində oksidləşdirici xassələr qüvvətlənir. Əgər kükürdün (+4) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri daha çox reduksiyaedici xassələr göstərsə, selen və tellurun eyni tipli birləşmələri oksidləşdiricidir. Kükürd və selen üçün xarakter koordinasiya ədədləri 3 və 4, tellur üçün isə 6, bəzən də 7 və 8 bərabərdir.

Selen və tellur üçün xarakterik oksidləşmə dərəcələri (-2) ( $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  və onların duzları), (+4) ( $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ , selenit və tellurit turşuları -  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ ), (+6) ( $\text{SeO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{TeO}_3$  və  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ , selenat və telluratlar). Poloniumun birləşmələri az öyrənilmişdir.

Seleni 1817-ci ildə Jeks Yakob Berselius sulfat turşusu istehsalı tullantılarından ayırmış və ona yunanca ay "selenium" adı vermişdir.

Tellur latınca "tellus" yer deməkdir. 1782-ci ildə Frans İozef Müllər onu qızıl suxurlarında tapmış, lakin onun adını Aurum problematikum "şübhəli qızıl" qoymuş və yeni element olduğuna inanmamışdır. 16 il sonra (1798) Berlin universitetinin professoru Martin Qenrix Klaprot (1743-1807) sübut etdi ki, bu element yenidir və ona tellur adını verdi. 1889-cu ildə Mariya Skladovskaya Kyuri radioaktivlik hadisələrini öyrənərkən polonium Po elementini kəşf etmişdir. VIA qrup elementlərinin bəzi xassələri 12 saylı cədvəldə verilmişdir.

**Təbii eytihatları:** Yer kürəsində kütlə payı ilə  $8 \cdot 10^{-5}\%$  Se və  $1 \cdot 10^{-7}\%$  Te vardır. Po isə uranın parçalanma məhsulu kimi uran min-



eralarında cüzi miqdarda mövcud olur. Selenin 6 təbii izotopu məlumdur. Bunlardan ən çox (50%) yayılanı  $^{34}\text{Se}$ . Selenin çoxlu sayda süni radioaktiv izotopları içərisində  $^{34}\text{Se}$  ( $T_{1/2} = 127$  gündür) mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Selenin Mineralları:  $\text{AgSe}$  - naumannit,  $\text{PbSe}$  – klaustalit,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  - beselianit.

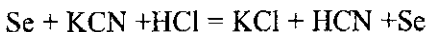
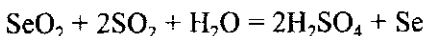
Tellurun 32 izotopu məlumdur ki, bunlardan səkkizi stabil izotoplardır.

Tellurun mineralları:  $\text{Au}_2\text{Te}_3$  - kalaverit,  $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$  - krennerit  $\text{AgAuTe}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  və s. məlumdur.

Selenin və tellurun minerallarının sənaye əhəmiyyəti yoxdur.

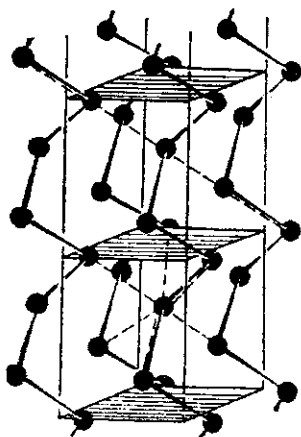
Se və Te sulfidli filizlərində izomorf qarışıq şəkildə toplandığından bu filizlərin emalı zamanı istehsalat tullantılarında toplanırlar. Bu da öz növbəsində Se və Te almaq üçün başlanğıc "xammal" ehtiyatı olur.

**Alınma üsulları:** Se və Te sənayedə alınması üçün xammalı nikel və misin elektrolizlə təmizlənməsi, sulfat turşusu istehsalı zamanı kükürd qazının alınması, selluloza - kağız istehsalı, həmçinin mis və mis-nikel filizinin emalı, qurğuşunun təmizlənmə proseslərinin tullantılarından (şlak) əldə edirlər. İstehsal prosesinin ilk mərhələsində Se və Te yandırılıb  $\text{E}^{+4}$  çevirir, sonra isə suda həll edərək  $\text{SO}_2$  buraxmaqla (qatı  $\text{HCl}$  mühitində) reduksiya edilir.



Bu zaman əvvəlcə Se ayrılır, sonra tərkibində Se və Te olan məhlulu durulaşdırmaqla Te ayrılır. Selen və tellurun dərin təmizlənməsi kvarts reaktorlarda rektifikasiya etməklə aparılır. Te həm də zonalı əritmə üsulu ilə təmizlənir.

**Xassələri:** Kükürddən selen yarımqrupuna keçdikdə qeyri-metalıq xassəsi azalır. Kükürd - dielektrikdir. Selen və tellur üçün isə qeyri-



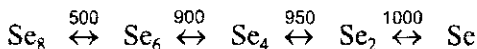
Şək.19. Heksaqonal selen və tellurun quruluşu.

metal, yarımkəçirici və metal şəkildəyişmələri məlumdur, Po fiziki xassələrinə görə Pb və Bi oxşadır. Selen və tellurun kristal quruluşu spiralvari zəncir şəkillidir. Spirallar bir-birinə paralel düzülürlər.

Spiral daxilində kovalent əlaqə, spiral arası isə Van-der-Vals qüvvələri təsir göstərir. Buna görə də onlar (Se və Te) nisbətən aşağı temperaturda əriyirlər.

Se və Te üçün bir çox allotropik şəkildəyişmələri məlumdur. Selenin ən davamlı şəkildəyişməsi boz - hekşaqonal selendir(şək.19.). O, 219° C temperaturda əriyir, 685°C temperaturda qaynayır, sıxlığı  $\rho = 4,8 \text{ q/sm}^3$ -dir. Selenin eyni zamanda qırmızı amorf və qara şüşəvari modifikasiyaları da mövcuddur. Boz-hekşaqonal və şüşəvari selen yarımkəçiricidirlər. Selen buxarlarında  $\text{Se}_8$ -dən  $\text{Se}_2$ -yə qədər qarışıq molekullar  $\text{Se}_8$ ,  $\text{Se}_6$ ,  $\text{Se}_4$ ,  $\text{Se}_2$  olur.

Temperaturdan asılı olaraq selen molekullarının çevrilməsi aşağıdakı kimidir:



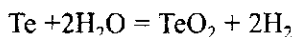
Kükürddən fərqli olaraq, selen üçün elə bir temperatur həddü yoxdur ki, orada onun ərintisi yalnız tsiklik molekullardan ibarət olsun. Seleni 620°C temperatara qədər qızdırdıqdapolimerləşmə dərəcəsi və özlülük artır, 620-920°C temperatur intervalında isə azalır. Selen insan üçün həyati əhəmiyyətə malik elementdir. Lakin onun orqanizm üçün tələb olunan gündəlik minimal miqdarı ilə toksiki xassələrə malik miqdarı arasında sədd çox kiçikdir.

Tellur iki modifikasiya  $\alpha$  - Te və  $\beta$  - Te şəklində rast gəlinir.  $\alpha$ -Te hekşaqonal tellur adlanır, 354°C temperaturda  $\beta$  - Te çevrilir. Metala oxşar gümüşü ağ bərk maddə olan hekşaqonal tellur 449,5°C tempera-

turda əriyir, 990°C temperaturda qaynayır. Tünd qəhvəyi rəngli amorf tellur, amorf selenə nisbətən az davamlı olub, artıq 25°C temperaturda heksaqonal modifikasiyaya çevrilir. Selen və tellur buxarları yüksək temperaturlarda əsasən Se<sub>2</sub> və Te<sub>2</sub> molekullarından ibarətdir. Tellurda kükürd və selenə nisbətən metal rabitəsinin payı daha çox olduğundan, onun nə bərk və nə də maye fazada tsiklik strukturları olmadığı halda, selen və tellur buxarlarında Se<sub>n</sub> (n = 2-9) və Te<sub>n</sub> S(n=2-7) molekulları mövcud olur.

Polonium adı şəraitdə primitiv kubik kristallik quruluşa malikdir. Bu modifikasiya 36°C-dən yuxarıda nisbətən dəyişmiş yüksəktemperaturlu modifikasiyaya çevrilir. Primitiv kubik quruluş fəzada dolması baxımından az effektiv olduğundan, polonium yeganə elementdir ki, normal şəraitdə bu quruluşda kristallaşmışdır. Tellur və polonium yüksək toksikliyə malik olan maddələrdir. Poloniumun toksikliyi onun radioaktivliyi hesabına artmış olur.

VIA (16) qrup elementlərinin S→Se→Te→Po istiqamətində reduksiyaediciliyi artır, oksidləşdirici xassələri isə zəifləyir. Tellur adı şəraitdə suyu tədricən parçalayır:

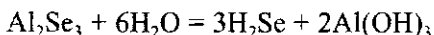
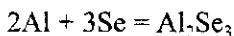


Kristallik selen isə 150°C temperaturda belə suya təsir etmir. Se və Te öz aralarında bərk məhlul əmələ gətirir. Kükürd selenə nisbətən daha qüvvətli oksidləşiricidir.

Se, Te və onların birləşmələri olduqca zəhərlidir.

**Birləşmələri:** Selen və tellur hidrogenlə H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te əmələ gətirirlər.

Laboratoriyada bu birləşmələri almaq üçün toz halında alüminium və seleni putada yandırır, sonra isə alınmış Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> hidroliz edirlər:



$H_2Se$  -  $65^\circ C$  temperaturda əriyir,  $-42^\circ C$  temperaturda qaynayır, xoşagəlməz iyli, zəhərli qazdır.

Hidrogen ilə tellurun birbaşa qarşılıqlı təsir reaksiyası getmir, çünki  $\Delta G_f^\circ = 85 \text{ kC/mol}$ .

Laboratoriyada  $H_2Te$  yuxarıda göstərilən üsul ilə  $H_2Se$  kimi sintez edilir. Ərimə temperaturu  $-49^\circ C$ , qaynama temperaturu isə  $-2^\circ C$ -dir. Xoşa gəlməz iyli zəhərli qazdır.

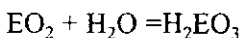
$H_2S \rightarrow H_2Se \rightarrow H_2Te$  istiqamətində reduksiya olunma qabiliyyəti artır. Sulu məhlulda  $H_2Se$  və  $H_2Te$  havanın oksigeni ilə sürətlə oksidləşirlər.

$H_2Se$  və  $H_2Te$ -in sulu məhlulları turşudur.  $H_2Te$  digər hidrogen xalkogenidlərə nisbətən daha qüvvətlidir.  $H_2Se$  üçün  $K_1 = 1 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$ ,  $H_2Te$  üçün isə  $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 1 \cdot 10^{-5}$  bərabərdir.

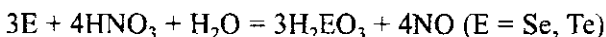
Hidrogen selenidin normal və turş duzları məlumdur,  $H_2Te$  isə ancaq normal duzlar əmələ gətirir. Bu elementlər üçün poliselenid və politelluridlər məlumdur.

**Oksigenli birləşmələri** Selen və tellurun  $EO_2$  və  $EO_3$  tipli birləşmələrini elementləri oksigendə yandırmaqla alırlar.  $SO_2 \rightarrow SeO_2 \rightarrow TeO_2$  istiqamətində turşuluq xassələri zəifləyir, belə ki,  $TeO_2$  amfoter xassəli maddədir. O, qələvilərlə yanaşı, turşularda da həll olaraq okso- duzlar əmələ gətirir.

Oksidlər suda həll olaraq selenit və tellurit turşularını əmələ gətirirlər.



$H_2TeO_3$  ancaq duru məhlullarda yaşaya bilir. Qatı məhlullardan  $TeO_2 \cdot nH_2O$  çökür. Bu turşular aşağıdakı kimi alınır:

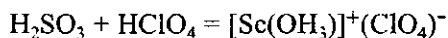


$S^{+4}$ -dən fərqli olaraq,  $Se^{+4}$  və  $Te^{+4}$  üçün oksidləşdirici xassələr reduksiyaedici xassələrə nisbətən daha xarakterikdir



$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_3$  istiqamətində turşuların qüvvətliyi azalır:

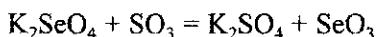
Bunlar üçün müvafiq olaraq  $K_1$ -in qiyməti:  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $2 \cdot 10^{-3}$ ;  $3 \cdot 10^{-6}$  olur. Selenit turşusu artıq zəif əsasi xassəlidir.



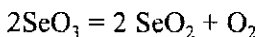
Tellurit turşusu  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  isə tam amfoter xassəlidir.

Metalların selenitlərini  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  məhlulunu əsaslarla neytrallaşdırmaqla, telluritlərini isə  $\text{TeO}_2$ -ni qələvilərdə həll etməklə alırlar.  $\text{H}_2\text{EO}_3$  üçün izopolibirləşmələr də məlumdur  $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{EO}_2$  ( $n_{\text{Se}} = 2, 4, 5$ ,  $n_{\text{Te}} = 2, 3, 4, 6$ )

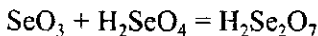
$\text{SeO}_3$ ,  $\text{TeO}_3$  - selenat və tellurat anhidridləridir.  $\text{SeO}_3$  kalium selenatı  $\text{SO}_3$  ilə qaynatdıqda alınır:



180°C temperaturda  $\text{SeO}_3$  parçalanır:



Selenat turşusu ilə selenat anhidridinin qarşılıqlı təsirindən piroselenat turşusu alınır:

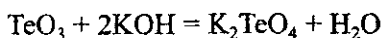


$\text{SeO}_3$  kristallik maddədir, 121°C temperaturda əriyir, 180°C temperaturda isə parçalanır.

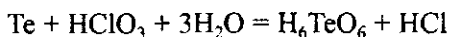
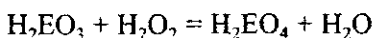
Suyu şiddətlə udaraq  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  selenat turşusuna çevrilir. Selenat turşusu meta-formada mövcud olduğu halda, tellurat turşusu üçün orto-forma  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  daha xarakterdir. Orto-tellurat turşusu qızdırıldıqda parçalanaraq tellurat anhidridini əmələ gətirir:



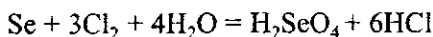
$\text{TeO}_3$  sarı rəngli bərk maddə olub, suda çox zəif həll olur. İki modifikasiyası mövcuddur və bunlardan yalnız biri əridildikdə qələvilərlə reaksiyaya girir:



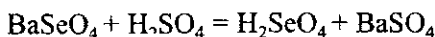
Selenat turşusu ( $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ) və tellurat turşusu ( $\text{H}_6\text{TeO}_6$ )  $\text{E}^{+4}$  və ya bəsit maddələri qüvvətli oksidləşdiricilərlə oksidləşdirməklə alınır:



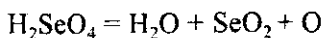
Selenat turşusu ( $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ) ilk dəfə selenin xlorlu su ilə oksidləşməsindən alınmışdır:



Təmiz  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  almaq üçün  $\text{BaSeO}_4$  və yaxud  $\text{PbSeO}_4$  birləşmələrinə  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -lə təsir etməklə alırlar:

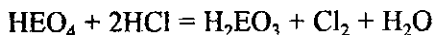


Selenat turşusu atmosfer təzyiqi altında buxarlandırdıqda o parçalanır:

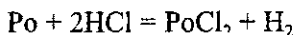


$\text{H}_2\text{SeO}_4$  və  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  rəngsiz kristallik maddələrdir. Sulfat turşusu kimi su ilə bütün nisbətlərdə qarışır, lakin  $20^\circ\text{C}$  temperaturda yalnız 25%-li məhlul əmələ gətirirlər.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  qüvvətliliyinə görə sulfat turşusuna yaxın-

laşır:  $K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $H_6TeO_6$  isə zəif turşudur.  $K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$ . Selenatlar sulfatlara oxşayır, telluratlarla isə  $H_6TeO_6$  törəmləri kimi baxmaq olar.  $H_2SO_4$  nisbətən  $H_2SeO_4$  və  $H_6TeO_6$  daha qüvvətli oksidləşdiricilərdir.  $H_2SeO_4$  çox qüvvətli oksidləşdirici olduğundan,  $HCl$  ilə aşağıdakı sxem üzrə reaksiyaya girərək xlor ayırır:



Polonium süni üsul ilə alınır. Gümüşü ağ rəngli yumşaq metaldır. Po oksigensiz duru turşulardan hidrogeni çıxarır.

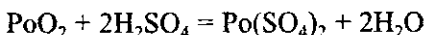


Polonium qatı nitrat turşusu ilə reaksiyaya girərək polonium nitrat əmələ gətirir:



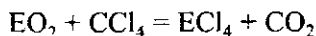
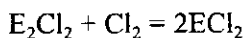
Selen və tellurun isə nitrat turşusu ilə reaksiyası zamanı  $H_2SeO_3$ ,  $H_2TeO_3$  alınır.

$PoO_2$  qələvilərdə yalnız közərtildikdə həll olur. Turşularla isə özünü əsasi oksid kimi aparır:

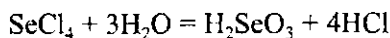
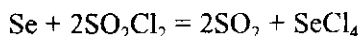
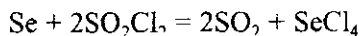


Selen yarımqrupu elementlərinin halogenli birləşmələrini birbaşa elementlərindən sintez etməklə almaq olar -  $SeF_6$ ,  $SeF_4$ ,  $Se_2Cl_2$ ,  $Se_2Br_2$ ,  $TeF_6$ ,  $TeF_4$ ,  $TeCl_2$ ,  $TeBr_2$  və s. Bu birləşmələri eyni zamanda yüksək oksidləşmə dərəcəli halogenidləri xalkogenlərlə reduksiya etməklə, xalkogenlərin dihalogenidlərini, dioksidlərini xlorlaşdırmaqla da almaq olar:

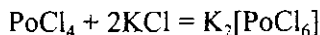
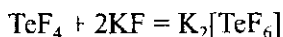
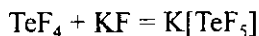




Selen halogenidləri kükürd halogenidlərinə yaxın birləşmələrdir. Te halogenidləri isə duzlara bənzərdir. Poloniumun halogenidləri isə tam duzlardır. Selen yarımqrupu elementlərinin tetrahalogenidləri turşu xassəli birləşmələr olduğundan suda nisbətən asan hidroliz edərək uyğun turşular əmələ gətirirlər:



Onlar eyni zamanda metal halogenidləri ilə də reaksiyaya girərək kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər:



$[SeCl_6]^{2-}$  və  $[TeF_6]^{2-}$  kompleks ionlarının quruluşu düzgün oktaedrdə,  $[TeF_5]^-$  ionunun quruluşu isə, Te(IV) bölünməmiş elektron cütü oktaedrin təpələrindən birini tutduğundan, piramidaya uyğun gəlir.

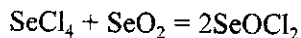
$SeF_6$  və  $TeF_6$  kimyəvi cəhətdən davamlılıqlarına görə  $SF_6$ -dan geri qalırlar.  $SeF_6$  suya münasibətinə görə  $SF_6$ -ya oxşardır, lakin o, KI,  $Na_2S_2O_3$  sulu məhlullarında parçalanır.  $TeF_6$  gün ərzində təmamilə hidroliz edir.

Tellur üçün bir sıra subhalogenidlər  $Te_nHal_2$  məlumdur. Bu birləşmələr tellur ilə halogenidlərin birbaşa qarşılıqlı təsirindən alınır.

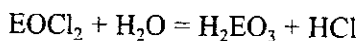


Subhalogenidlər Te atomlarından ibarət homozəncirlərin mövcudluğu ilə xarakterizə olunur.

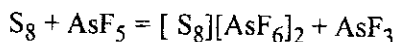
Selen üçün oksohalogenidlər də məlumdur və bu birləşmələr üzvi sintezdə geniş istifadə edilir.



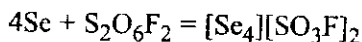
EOHal<sub>2</sub> tipli xalkogenlərin oksohalogenidləri bölünməmiş elektron cütü olan piramidal quruluş ilə xarakterizə edilir. Bu birləşmələr hidroliz edərək turşular əmələ gətirirdiklərinə görə halogenanhidridlərə aid edirlər:



p-Elementləri üçün çoxlu miqdarda zəncir, həlqə, klaster tipli kation saxlayan birləşmələr sintez edilmişdir. Onların əksəriyyətinin tərkibinə kükürd, selen və tellur daxil olur. Bu tipli kationlar oksidləşdirici və Lyuis turşuları olduqlarından, onların alınma üsulları qüvvətli reduksiyaedicilər olan polianionların sintez şəraitindən əsaslı surətdə fərqlənir. Məsələn, S<sub>8</sub><sup>2+</sup> ionunun sintez etmək üçün maye kükürd dioksid mühitində kükürd S<sub>8</sub> AsF<sub>5</sub> -in köməyi ilə oksidləşdirilir:



Se<sub>4</sub><sup>2+</sup> kationunun sintezi üçün isə qüvvətli turşu xassələrinə malik olan flüorsulfon turşusu (HSO<sub>3</sub>F) kimi həlledici və qüvvətli oksidləşdirici olan S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub> (FO<sub>2</sub>SOOSO<sub>2</sub>F) peroksobirləşməsi tətbiq edilir:



Se<sub>4</sub><sup>2+</sup> kationu müstəvi-kvadrat quruluşa malikdir. MOÜ-na əsaslanaraq qeyd etmək lazımdır ki, kvadrat quruluşlu bu kation qapalı quru-

luşa malikdir.  $\text{Se}_4^{2+}$  və  $\text{S}_8^{2+}$  kationlarının quruluşu aşağıdakı sxemdə verilmişdir.

**Tətbiqi.** Selen – düzləndiricilər və fotoelementlərin hazırlanmasında istifadə edilir.  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{HgTe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  yarımkəçirici olmaqla termoelement, günəş batareyalarında,  $\text{GaS}$ ,  $\text{GaSe}$  fotomüqavimət kimi tətbiq edilir. Sink yarımqrupu elementlərinin selenid və telluridləri geniş tətbiq sahəsinə malikdirlər. Bu birləşmələr selen kimi fotoelement və fotorezestorlarda ( $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdSe}$ ), maqnit sahələrinin ölçülməsində ( $\text{HgSe}$ ) istifadə edilir. Sürmə və bismutun selenid və telluridləri termoelektrik qurğuları üçün əsas materialdır.

Molibden və volframın diselenidləri bərk antifriksion sürtkülər və katalizator kimi tətbiq edilir.

Qallium və qurğuşunun monoselenidləri - lazer materialları kimi istifadə olunur.  $\text{TeO}_2$  - lazer texnikasında optiki şüşənin tərkib hissələrindən biridir.

Mina və şüşəyə selen əlavə etdikdə, onlar qırmızı rəngə boyanırlar.



Dövri sistemin VA qrupuna iki tipik element azot, fosfor və arsen yarım qrupu elementləri daxildir. Bu elementlərin elektron quruluşu üç qoşalaşmamış elektrona malik  $ns^2np^3$  kimidir. Qoşalaşmamış p-elektronları üç kovalent əlaqənin yaranmasında iştirak edir və elə bu səbəbdən də VA qrup elementləri birləşmələrində -3 və +3 oksidləşmə dərəcəsi göstərilir. Vakant d-orbitalının mövcudluğu s-elektronlarının promotorlaşması üçün imkan yaradır və beş qoşalaşmamış elektronlu  $sp^3d$  quruluşu əmələ gəlir. Bu tipli keçid fosfor, arsen, sürmə üçün çox asanlıqla baş verir və buna görə də onlar xarakterik +5 oksidləşmə dərəcəli birləşmələr əmələ gətirirlər. Bismut birləşmələrində demək olar ki, yalnız +3 oksidləşmə dərəcəsinə mövcud olur. Bu baxımdan azot VA qrup elementləri arasında xüsusi yer tutur. Azot atomunda enerji baxımından əlverişli olan vakant orbitaların olmaması s-elektronlarının promotorlaşmasının qeyri-mümkünlüyünü müəyyən edir. Azotun molekulyar quruluşlu birləşmələrində koordinasiya ədədi demək olar ki, həmişə dördə bərabər olur. Onun daha ağır analogları üçün isə koordinasiya ədədi çox zaman 5 və 6 bərabər olur, məsələn,  $PCl_5$ ,  $AsF_6^-$  və s. Lakin bu qanunauyğunluq qrup boyu yuxarıdan aşağıya getdikcə inert elektron cütü effekti hesabına mürəkkəbləşir və buna görə də qrupun ağır elementi olan bismutun ali oksidləşmə dərəcəli birləşmələrini almaq üçün çox qüvvətli oksidləşdirici tələb olunur. Bismut özünün əksər birləşmələrində +3 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, Bi (V) qüvvətli oksidləşdiricidir və hər zaman oksidləşmə dərəcəsinə +3-ə qədər dəyişməyə meyillidir. VA qrup elementlərindən olan bismut ( $Z=83$ ), stabil izotopu olan ən ağır elementdir.

V qrup elementləri içərisində digər qüvvətli oksidləşdirici N(V) yəni  $NO_3^-$  ionlarıdır. As(V) və Sb(V) mülayim oksidləşdirici xassələrə malikdirlər. P(V) isə ortofosfat turşusu şəklində olduqca zəif oksidləşdiricidir.

Qeyd etmək lazımdır  $N_2$  molekulu kinetik cəhətdən inert olduğundan, azotun oksidləşdirici kimi sərf olunduğu reaksiyaların sürəti kiçik olur.

V qrup elementləri içərisində təkcə azot normal şəraitdə ikiatomlu molekül şəkildə mövcud olur. Dövri sistemin V qrup elementləri üçün geniş intervalda müxtəlif oksidləşmə dərəcələri xarakter olduğundan, onların kimyası özünün mürəkkəbliyinə görə seçilir. Bu baxımdan, elementlərin kimyəvi xassələrinin daha dərindən anlanması üçün onların müxtəlif oksidləşmə dərəcələrində əmələ gətirdiyi əsas hissəciklərin quruluşu, oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının termodinamiki qanunauyğunluqları öyrənilməlidir.

Azot (V) birləşmələri az davamlı olub, yalnız N - O, N - C, N - N əlaqələri olan zaman mövcud olurlar. Elə bu səbəbdən də N (V) birləşmələri fosfor və arsenin uyğun birləşmələrindən əsaslı surətdə fərqlənilir. VA qrup elementlərində üç qoşalaşmamış elektronun olması, onların bəsit maddələrdə həm zəncirvari və həm də müstəvi quruluşlar əmələ gətirməsi üçün imkan yaradır.

VA qrupunun tipik elementləri olan azot və fosfor xassələrinə görə biri-birindən kəskin surətdə fərqlənilir. Belə ki, bəsit maddə şəklində azot qaz, fosfor isə bərk maddədir. VIA qrupunda da tipik elementlərin əmələ gətirdiyi bəsit maddələrin aqreqat hallarında eyni vəziyyətin müşahidə edilməsinə baxmayaraq, oksigen kimyəvi cəhətdən kükürdə nisbətən çox fəaldır. VA qrupunda isə bu iki elementin xassələrinin müqayisəsi göstərir ki, bəsit maddə kimi fosfor kimyəvi cəhətdən azota nisbətən daha aktivdir. Bu da molekulyar azotun ( $N_2$ ) atomlara dissosiyasiya entalpiyasının molekulyar fosfora ( $P_4$ ) nəzərən 1,5 dəfə böyük olması ilə əlaqədardır. Lakin qeyd edilən faktorlar yalnız həmin elementlərin əmələ gətirdikləri bəsit maddələrə aiddir. Atomar azot ilə fosforun müqayisəsi, azotun fosfora nisbətən daha fəal olmasını təsdiq edir (azotun NEM 3,0, fosforun 2,1).

Xassələrindəki mühüm fərqlərə baxmayaraq, hər iki element canlı və bitki aləminin əsas tərkib hissələrindəndir.



Azot həyatsız(yunanca "a" inkar, "zot" - həyat), yəni inert deməkdir. Bəzi alimlər belə hesab edirlər ki, qədim dövrün əsas dilləri olan latın, yunan və antik yahudi dillərinin əlifbalarının birinci hərfi "a" (alfa, alif), "zot" isə bu üç əlifbanın axırncı hərflərinin ("zet", "omeqa", "tov") birləşməsi olub, bir yerdə "azot" sözünü əmələ gətirir. Latınca azotun adı nitrogeniumdur ki, bu da şora doğuran deməkdir.

Belə hesab edirlər ki, azotu şotlandiyalı kimyaçı Rezerford (1749-1819) 1772-ci ildə kəşf etmişdir. Elə həmin dövrdə K. Şeele, C.Pristli, Q.Kavendiş belə bir fikrə gəlmişlər ki, yanma prosesindən sonra qalan qaz - həyat və yanma üçün yararsız olan - "mefinik hava"dır.

Birinci dəfə Lavuazye 1772-ci ildə bunun fərdi qaz olduğunu sübut və təsdiq etdi.

Azotun nüvəsinin yükü +7, atom kütləsi 14,007-dir. Elektron formulu və sxemi  $1s^2 2s^2 2p^3$  kimidir.

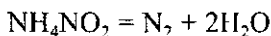
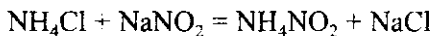


Həyəcanlanmamış vəziyyətdə azot atomu üç qoşalaşmamış 2p - elektronu və qoşalaşmış 2s - elektronları ilə xarakterizə edilir. Azot atomunun 2p - orbitalundakı qoşalaşmamış elektronlarının hesabına mübadilə mexanizmi ilə üç kovalent əlaqə yarana bilər və bu baxımdan da onun üçün ən xarakter hidrogenli birləşmə ammoniyakdır -  $\text{NH}_3$ . Azot atomu ikinci dövr elementi olduğundan onun d -yarımsəviyyəsi yoxdur və buna görə də həyəcanlanmış vəziyyətdə 2s - elektronu promotorlaşmur. Bu elektronun  $n=3$  orbitalına keçidi çox böyük enerji məsrəfləri tələb edir və yeni əlaqələrin yaranması hesabına əmələ gələn enerji belə keçid üçün kifayət olmur. Buna görə də azotun maksimal valentliyi dördə bərabərdir. Dördüncü əlaqə, 2s - elektronları hesabına donor- akseptor mexanizmi üzrə yaranır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, azot  $\text{N}^+$  ion vəziyyətində dörd əlaqənin hamısını mübadilə mexanizmi

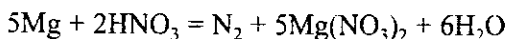
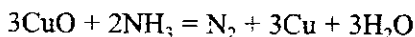
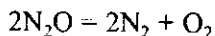
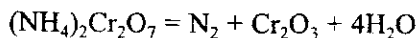
ilə əmələ gətirir. Azot (-3) -dən (+5) -ə kimi bütün oksidləşmə dərəcələrini göstərir. Bunlardan ən çox xarakterik olanları (-3), (+3) və (+5) -dir.

**Təbiətdə azot:** Yer kürəsində 0,04% (kütlə ilə) azot, o cümlədən atmosferdə əsas kütləsi  $4 \cdot 10^{15}$  ton olan, 78,03% (həcm ilə) azot ikiatomlu molekullar şəklində toplanmışdır. Birləşmələr şəklində azot əsasən şoralar əmələ gətirir. Mühüm yatağı Çilidədir -  $\text{NaNO}_3$  - çili şorası, bundan başqa hind şorası -  $\text{KNO}_3$  və norveç şorası -  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  kimi mineralları da məlumdur. Canlı orqanizmlərin tərkibində - zülallarda azot vardır ki, bunsuz həyat mümkün deyildir. Azot eyni zamanda neftin (~1,5%), daş kömürün (~2,5%) də tərkibinə daxil olur. Azotlu üzvi birləşmələrin çürüməsi və yanması zamanı sərbəst azot və onun törəmələri olan ammoniyak, azotun oksidi və dioksidi alınır. Azot oksidlərinin suda həll olmasının son məhsulu şoralardır ki, bunlar da bitkilər tərəfindən mənimsənilərək sonradan canlı orqanizmlərin tərkibinə keçir və zülal sintezinin əsas komponenti kimi çıxış edir. Sonradan üzvi maddələrin yenidən parçalanması nəticəsində azot molekulyar şəkildə atmosfərə daxil olur. Beləliklə də azotun dövrəni və atmosferdə onun toplanması baş verir. Birləşmələr şəklində yeni bağlanmış vəziyyətdə azotun bitkilər tərəfindən mənimsənilməsi ətraf mühitdə azot birləşmələrinin çatışmamazlığına səbəb olur. Bunun qarşısını almaq üçün süni şəkildə azot birləşmələrinin daxil edilməsi vacib məsələlərdən biridir. Bu baxımdan ammoniyakın sintezi və onun katalitik oksidləşməsi kimyanın qarşısında duran mühüm problemlərdən biridir.

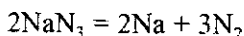
**Alınması:** Laboratoriyada azotu ammonium xlorid ilə natrium nitritin qatı məhlullarının qızdırılması nəticəsində alırlar:



Laboratoriyada azot həm də aşağıdakı termiki reaksiyalar nəticəsində alınır.



Xüsusi təmiz  $\text{N}_2$  natrium azidin termiki parçalamaqla alırlar:



Sənayedə azotu maye havanı rektifikasiya etməklə alırlar ( $t_{\text{qay}}(\text{O}_2) = -183^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{qay}}(\text{N}_2) = -196^\circ\text{C}$ ). Bu zaman maye fazada oksigen (3% Ar) qaz fazasında azot qalır.

**Fiziki xassələri:** Azot - iysiz, rəngsiz, dadsız ( $t_{\text{er}} = -210^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{qay}} = -196^\circ\text{C}$ ) qazdır. Bərk azotun iki allotropik modifikasiyası məlumdur -  $\alpha$  - modifikasiya kubik,  $\beta$  - modifikasiya isə heksaqonal kristal qəfəsinə malik olub, molekulyar quruluşludur. Molekullar arasında zəif Van-der-Vaals qüvvələri təsir göstərir. Azot suda və üzvi həlledicilərdə pis həll olur.

**Kimyəvi xassələri:** Azot molekulunun quruluşunu nəzərdən keçirdikdə aydın görünür ki, həm VƏÜ və həm də MOÜ nöqteyi - nəzərindən bu molekul başqa ikiatomlu molekullara nisbətən daha davamlıdır və bu da molekulyar azotun xassələrini müəyyən edir. Belə ki azot molekulunda atomlar arasında üç qat əlaqə mövcuddur və boşaldıcı orbitalda elektron yoxdur. Bu da onun termiki davamlılığını təmin edərək, dissosiasya entalpiyasının çox böyük qiymətlərə malik olmasını (əlaqə enerjisi 941 kC/mol) izah edir. Azot yanmır və yanma

prosesinin getməsi üçün şərait yaratmır. Otaq temperaturunda ancaq litiumla birləşir və bir sıra elementlərlə kompleks əmələ gətirir. Yüksək temperaturunda  $N_2$  əksəriyyət metallarla intensiv reaksiyaya girərək nitridlər əmələ gətirir. Atomar N (elektrik boşalmasında alınır) fəaldır və otaq temperaturunda metallarla və qeyri-metallarla birləşir.

Havanın tərkibindəki azotun istifadə olunması kimya elminin qarşısında duran mühüm problemlərdən biridir. Səmərəli üsullarla azotun fiksasiya edilməsi iqtisadi cəhətdən də çox önəmlidir. Hal-hazırda sərbəst azot, Qaber-Boş üsulu ilə hidrogenlə bağlanaraq, ammoniyakin sintezində geniş istifadə olunur. Lakin bu üsul, yüksək temperatur və təzyiqlik, katalizatorların istifadəsini və bütün bunların həyata keçirilməsi üçün bahalı zavod avadanlığının tətbiq edilməsini tələb edir. Bununla əlaqədar olaraq, iqtisadi cəhətdən daha əlverişli, azotun alternativ bağlanma üsullarının axtarışı davam edir.

Bu baxımdan nəzər-diqqəti cəlb edən üsul atmosfer azotunun otaq temperaturunda bakteriyaların iştirakı ilə fiksasiya mexanizminin öyrənilməsi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Azotun torpaqda bağlanaraq  $NH_4^+$  ionuna çevrilməsi paxlalı bitkilərin köklərində olan nitrogenaza fermentinin iştirakı ilə gedir. Bu fermentin identifikasiyası və öyrənilməsi hal-hazırda çox ciddi tədqiqat işlərinin əsasında durur. Bu tədqiqatlar çərçivəsində 1965 -ci ildə molekulyar azotun  $N_2$  metallarla kompleksləri kəşf edilmiş və nitrogenaza fermentinin quruluşu təqribən müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu fermentin aktiv mərkəzinin tərkibinə Fe və Mo atomları daxil olur. Bu tədqiqatlar əsasında tərkibində azotu kordinasiya edən və onun reduksiyasını təmin edən, metal ionları saxlayan homogen katalizatorların sintezi üçün nikbin proqnozların yaranmasına səbəb olmuşdur. Bu məqsədlə doğrudanda çoxlu miqdarda liqand kimi  $N_2$  molekulları saxlayan komplekslər sintez edilmişdir. Hələ ki, bu tədqiqatlar nəticəsində azotun reduksiyası üçün yeni katalizatorlar sintez olunmamışdır. Lakin onların alınma ehtimalı çox böyükdür.

**Azotun hidrogenli birləşmələri:** Azot hidrogenlə bir neçə birləşmə əmələ gətirir:  $NH_3$  (ammonyak),  $N_2H_4$  (hidrazin),  $NH_2OH$



(hidroksilamin) və  $\text{HN}_3$  (hidrogen azid turşusu). Bunlardan başqa bir sıra birləşmələr də məlumdur, lakin onlar davamsız olduqlarından praktiki əhəmiyyətə malik deyillər.

Ammoniyak  $\text{NH}_3$ , azotun xarakteristik hidrogenli törəməsidir. Özünün kimyəvi təbiətinə görə o, hidrogenin nitrididir. Bu birləşmədə azot  $\text{sp}^3$  hibrid vəziyyətində olub, üç hidrogen atomu ilə  $\sigma$ -əlaqə yaradır. Ammoniyak molekulu tetraedrik quruluşa malikdir ( $\angle \text{HNH} = 107,30$ ). Tetraedrin dördüncü təpəsi azotun bölünməmiş elektron cütü tərəfindən tutulmuşdur. Bu da ammoniyak molekulunun yüksək reaksiyaya qabil olmasına və kimyəvi cəhətdən doymamışlığına səbəb olur. Eyni zamanda ammoniyak yüksək elektrik dipol momentinə malik olan polyar molekuludur. N-H əlaqəsinin polyarlığı maye və bərk halda ammoniyak molekulları arasında hidrogen əlaqəsinin yaranmasına səbəb olur. Ammoniyak molekullarının polyarlığı və yüksək dielektrik nüfuzluluğuna malik olması maye ammoniyakı keyfiyyətli həlledici kimi müəyyən edir. Məhz maye ammoniyak susuz məhlullar kimyasının təməlini qoymuşdur. Maye ammoniyakda qələvi və qələvi-torpaq metallar, kükürd, fosfor, yod, bir sıra duz və turşular yaxşı həll olurlar. Lakin ammoniyakın öz-özünə ionlaşması çox kiçikdir:



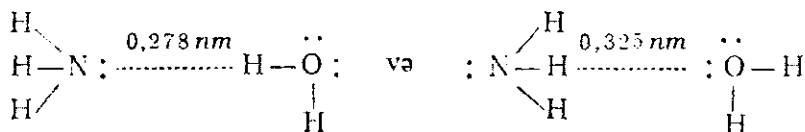
Ammoniyak üçün  $-50^\circ\text{C}$  temperaturda ion hasil:

$$[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_2^-] = 10^{-33}$$

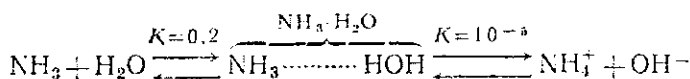
Maye ammoniyakda  $\text{NH}_4^+$  törəmələri - ammonoturşular özlərini turşu ( $\text{OH}_3^+$  bənzər),  $\text{NH}_2^-$  törəmələri - ammonoəsaslar isə əsas ( $\text{OH}^-$  bənzər) kimi aparırlar. Belə ki,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  maye ammoniyakda qüvvətli turşu,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$  qüvvətli əsaslardır. Sink və alüminiumun dihidronitridləri  $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$  özlərini amfoter birləşmələr kimi aparırlar.  $\text{NH}_2^-$  törəmələri amidlər,  $\text{NH}_2^-$  törəmələri isə imidlər adlanırlar.

Ammoniyak suda çox yaxşı həll olur: 0°C temperaturda bir həcm suda 1200 həcm qaz şəkilli ammoniyak həll olur. Bu zaman su ilə ammoniyak molekulları arasında molekullar arası hidrogen əlaqələri əmələ gəlir.

Nəzəri baxımdan bu zaman bu əlaqələr iki mexanizm üzrə yaranı bilər:



Ammoniyak molekulunda donor xassələri suya nisbətən daha qüvvətli olduğundan, suda isə O–H əlaqəsinin ammoniyakdakı N–H əlaqəsinə nəzərən polyarlılığının artıq olması, molekullar arası hidrogen əlaqəsinin birinci mexanizm üzrə yaranmasına səbəb olur. Əmələ gələn əlaqə daha böyük enerji və nisbətən qısa olması ilə xarakterizə olunur. Ammoniyakın sulu məhlulunda gedən fiziki-kimyəvi prosesləri aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:



Hidroksil ionlarının əmələ gəlməsi hesabına ammoniyakın sulu məhlulunda mühit əsası olur:

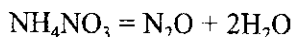
$$K = [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 10^{-5}$$

Məhlulda  $\text{NH}_4^+$  və  $\text{OH}^-$  ionlarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində yenə də  $\text{NH}_3$  və  $\text{H}_2\text{O}$  molekulları yaranır. Bunlar arasında molekullar arası hidrogen əlaqələri mövcud olduğu üçün ammonium hidrokسيد adlanan  $\text{NH}_4\text{OH}$  kimi ion birləşməsi (suda oksoniumhidrokسيد  $\text{OH}_3\text{OH}$ , maye ammoniyakda ammonium dihidronitronium  $\text{NH}_4\text{NH}_2$ , hidrogen-flüoridin sulu məhlulunda flüoronium hidrokسيد  $\text{FH}_2\text{OH}$  olmadığı kimi) mövcud deyil.

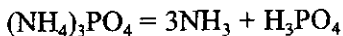
Ammoniyakın sulu məhlullarından  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $t_{\text{er}} = -77^\circ\text{C}$ ),  $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $t_{\text{er}} = -78^\circ\text{C}$ ),  $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $t_{\text{er}} = -97^\circ\text{C}$ ) tipli kristalohidratlar ayrılır. Yalnız aşağı temperaturalarda davamlı olan bu maddələrdə su və ammoniyak molekulları bir-biri ilə hidrogen əlaqələri ilə birləşmişlər. Zəncirlər də öz aralarında hidrogen əlaqələrinin köməyi ilə üç ölçülü fəza quruluşlu strukturlar əmələ gətirirlər. Beləliklə ammoniyakın sulu məhlulu  $\text{NH}_4\text{OH}$  kimi birləşmənin mövcudluğu hesabına deyil, ammoniyak molekulunda azot atomunun xüsusi donor xüsusiyyətlərinə görə əsasi xassə gösərir.

Ammoniyak məhlulunda müvazinəti sağa yönəltmək üçün məhlulla turşu əlavə etmək lazımdır. Bu zaman əmələ gələn birləşmələr ammonium duzları adlanır. Ammonium ionu və onun əksər duzları rəngsiz maddələrdir. Bərk halda ammonium duzları ion əlaqəli maddələrə xas olan quruluşlar əmələ gətirirlər. Elə buna görə də bu birləşmələr suda yaxşı həll olaraq demək olar ki, təmamilə dissosiasiya edirlər.  $\text{NH}_4^+$  ionu tetraedrik quruluşa malikdir və bu tetraedrin mərkəzində azot, təpələrində isə hidrogen atomları yerləşir. Ammonium ionunda müsbət yük bütün hidrogen atomları arasında bərabər paylanmışdır. Ammonium ionu ilə kalium ionunun radiusları çox yaxın (uyğun olaraq 0,142 və 0,133nm) olduğundan onların duzlarının xassələri də oxşardır.

Ammonium duzları termiki cəhətdən davamsız maddələrdir. Duzların tərkibinə daxil olan anionun xassələrindən asılı olaraq, bu duzlar müxtəlif cür parçalanırlar. Əgər anion oksidləşdirici turşu mənşəlidirsə, onda ammonium ionundakı azot oksidləşməyə məruz qalır:

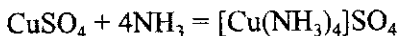
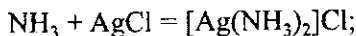


Bu reaksiya zamanı ammonium ionundakı azot nitrat ionundakı azota  $4e^-$  verərək oksidləşir, oksidləşdirici kimi çıxış edən nitrat azotu isə reduksiya olunur. Oksidləşdirici xassə göstərməyən turşuların ammonium duzlarının termiki parçalanması zamanı ammoniyak və turşu alınır:



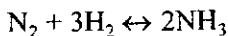
Ammonium duzu uçucu turşular əsasında yaranmışsa, onda termiki parçalanma nəticəsində əmələ gələn buxarların kondensləşməsi zamanı yenə də ammonium duzu meydana gəlir.

Ammoniyakın elektrono-donor xassəsi onun birləşmə reaksiyalarına daxil olaraq ammiakatlar əmələ gətirməsinə səbəb olur.



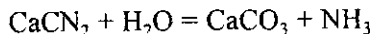
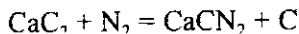
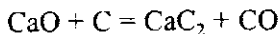
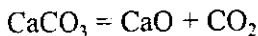
d - elementlərinin duzlarını ammoniyakla doydurduqda  $\text{NH}_3$  liqand kimi kompleks birləşmələrin tərkibinə daxil olur.

Sənayedə  $\text{NH}_3$  - ammoniyakı elementlərindən - bəsit maddələrdən birbaşa sintez edirlər:

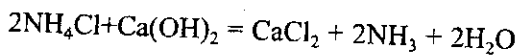


Proses polad kolonlarda  $\sim 30$  MPa təzyiq altında,  $\sim 450^\circ\text{C}$  temperaturda, aktivləşdirilmiş dəmir katalizatorunun (aşqarlar -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  və s.) iştirakı ilə aparılır. Bu məqsəd üçün tələb olunan azot - hidrogen qarışığını təbii qazın konversiyasından alırlar.

Ammoniyakın alınması üçün geniş istifadə olunan üsullardan biri də sianamid üsuludur. Bu proses üçün ilkin məhsul əhəng daşdır:

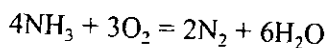


Laboratoriyada - ammonyakı aşağıdakı reaksiya üzrə zəif qızdırmaqla alırlar:

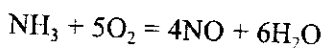


Daş kömürün quru pirolizi zamanı da  $\text{NH}_3$  alınır ki, o da  $\text{H}_2\text{SO}_4$  məhlulu ilə udularaq  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  çevrilir. Laboratoriyada 25%-li  $\text{NH}_3$  məhlulundan və polad balonlarda maye ammonyakdan istifadə edirlər.

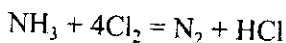
Ammonyakda azotun oksidləşmə dərəcəsi minimal (-3) olduğu üçün o reduksiyaedici xassəlidir.



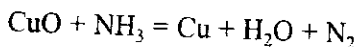
Platin katalizatorunun iştirakı ilə ammonyakın oksidləşməsi nəticəsində azot oksidi (II) alınır:



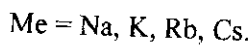
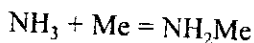
Ammonyak halogenlərlə də reaksiyaya daxil olaraq oksidləşir:



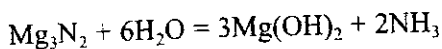
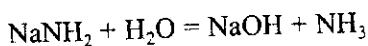
Ammonyakın artıqlığı şəraitində HCl əvəzinə  $\text{NH}_4\text{Cl}$  əmələ gəlir. Ammonyak mis oksidini (II) misə qədər reduksiya edir:



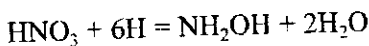
$\text{NH}_3$  yalnız oksidləşmə reaksiyalarına deyil, həm də əvəzetmə reaksiyalarına daxil olaraq, ammonyakın törəmələrini - amidləri ( $\text{NH}_2-$ ), imidləri ( $\text{NH}=\text{}$ ) və nitridləri (N) əmələ gətirir. Metal amidlərini birbaşa qarşılıqlı təsir nəticəsində almaq olar:



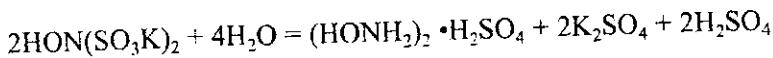
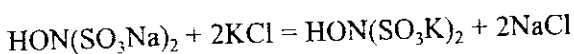
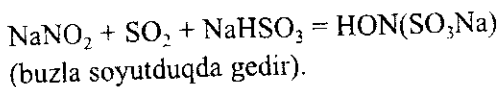
Bir sıra metalların amid, imid və nitrid birləşmələri maye ammonyakla metalların reaksiyasından alınır. Bunlar bərk maddələrdir, asanlıqla hidrolizə uğrayaraq amoniyak əmələ gətirirlər:



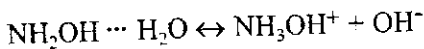
Otaq temperaturunda ancaq fəal metalların nitridləri hidroliz edir. Ammonyakın törəməsi olan  $\text{NH}_2\text{OH}$  - hidroksil amini aşağıdakı kimi -  $\text{HNO}_3$  məhlulunu atomar hidrogenlə elektrokimyəvi reduksiya etməklə alırlar:



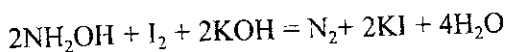
Bundan başqa hidroksilamin Raşiq üsulu ilə nitritlərin  $\text{SO}_2$  ilə reduksiyasından almaq olar:



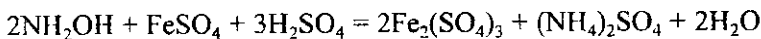
Hidroksil amin kristallik, zəhərli maddədir ( $t_{\text{er}} + 33^\circ\text{C}$ ).  $\text{NH}_2\text{OH}$  su ilə bütün nisbətlərdə qarışır. Suda zəif əsasdır ( $K = 2 \cdot 10^{-8}$ ):



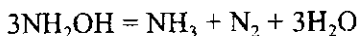
Hidroksil amin əsasi mühitdə qüvvətli reduksiyaedicidir:



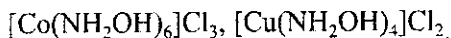
turş mühitdə isə oksidləşdiricidir:



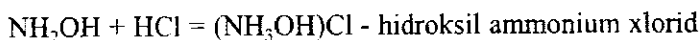
Hidroksil amin asanlıqla disproporsionlaşır:



$\text{NH}_2\text{OH}$  elektrono-donor xassələrinə malik olduğundan liqand kimi kompleks birləşmələrin tərkibinə daxil olur:

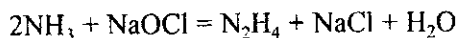


Ammonyak kimi  $\text{NH}_2\text{OH}$  də turşularla hidroksil ammonium duzları əmələ gətirir:



Bu birləşməni həm də  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  kimi qəbul etmək olar.

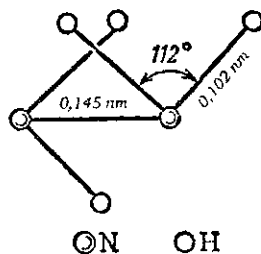
Azotun növbəti hidrogenli birləşməsi  $\text{N}_2\text{H}_4$  -hidrazin və ya diamid-dir. Bu birləşmə ammonyakı natrium hipoxlorid ilə oksidləşdirməklə alırlar:



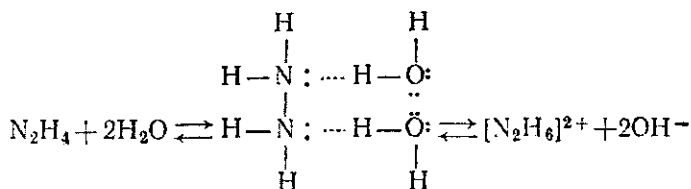
Hidrazin iyli, 2°C temperaturda əriyən və 114°C temperaturda qaynayan, zəhərli, partlayıcı mayedir. Hidrazinin hidratı daha geniş tətbiq edilən ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )  $t_{\text{er}} = 52^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{qay}} = 119^\circ\text{C}$  mayedir.

Sxemdə  $\text{N}_2\text{H}_4$  quruluşu verilmişdir:

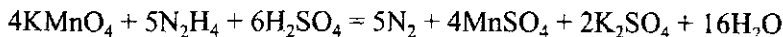
Quruluşdan görüldüyü kimi hidrazin molekulu poliyardır ( $\mu = 0,62 \cdot 10^{-29} \text{ Kl} \cdot \text{m}$ ) və azot atomlarının iki bölünməmiş elek-



tron cütləri hesabına  $N_2H_4 \cdot H_2O$ ,  $N_2H_5Cl$  və ya  $N_2H_4 \cdot HCl$ ,  $N_2H_6Cl$  və ya  $N_2H_4 \cdot 2HCl$ ,  $N_2H_6SO_4$  və ya  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  və s. birləşmələr əmələ gətirir.  $N_2H_5OH$  - hidrazin hidrat, hidrozonium hidrokسيد adlanır. Bu maddə  $NH_4OH$ -a nisbətən zəif əsasdır. Hidrazinin sulu məhlulunda hidrogen əlaqələri əmələ gəldiyindən aşağıda göstərilən müvazinət yaranır:



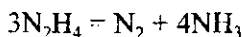
Hidrazin molekulunda azot atomunun oksidləşmə dərəcəsinin (-2) (ammoniyakda azotun oksidləşmə dərəcəsi (-3) olmasına baxmayaraq, o, ammoniyaka nisbətən daha qüvvətli reduksiya edicidir:



Hidrazinin daha qüvvətli reduksiyaedici olması onun molekulunda qoşalaşmış azot atomlarının olması və bu səbəbdən də onların oksidləşmə dərəcələrinin cəminin (-4) bərabər olması ilə əlaqədardır.

Hidrazin endotermik birləşmədir ( $\Delta H_{298}^0 = +55 \text{ kC/mol}$ ,  $\Delta G_{298}^0 = +140 \text{ kC/mol}$ ). Hidrazin və hidrozonium ionunun törəmələri ammoniyak və ammonium ionunun törəmələrinə nisbətən az davamlıdır.

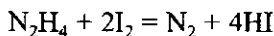
Hidrazin  $350^\circ\text{C}$  temperaturda parçalanır:



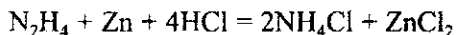
N- N əlaqəsi zəif olduğundan  $N_2H_4$  ammoniyaka nisbətən az davamlıdır.  $N_2H_4$  havada yanır ( $\Delta H = 600 \text{ kC/mol}$ ), yodla oksidləşir:



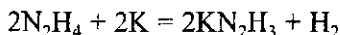




Məhlulda hidrazin  $\text{N}_2$  qədər oksidləşir. Qüvvətli reduksiyaediciilər ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) hidrazini ammoniyaka qədər reduksiya edirlər.

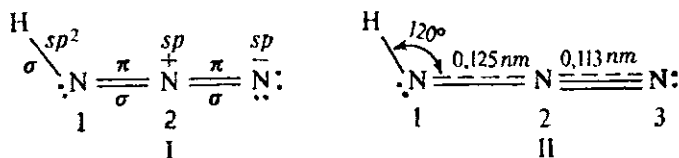


Hidrazin aktiv metallarla reaksiyaya girərək hidrazinidlər əmələ gətirir:



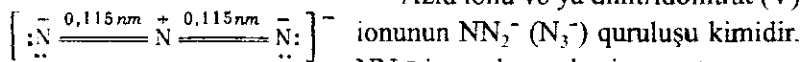
Hidrazinidlər suda tam hidrolizə uğrayırlar.

Azotun hidrogenli birləşmələrindən biri də hidrogen aziddir  $\text{HN}_3$  ( $\text{HNN}_2$ ). Bu birləşmədə azotun orta oksidləşmə dərəcəsi (-1/3) bərabərdir. VƏÜ əsasən hidrogen azidin quruluşu aşağıdakı kimidir:



Verilmiş quruluşa əsasən mərkəzi azot atomu hidrogenlə bağlı olmayan üçüncü azot atomuna bir elektron verir. Bu quruluşda birinci azot atomu  $\text{sp}^2$ , ikinci və üçüncü azot atomları isə  $\text{sp}$  hibrid vəziyyətində olurlar. Elə bu səbəbdən də azot atomları düz xətt boyunca yerləşərək öz aralarında ikiqat əlaqələr əmələ gətirirlər. Birinci azot ilə hidrogen arasında isə əlaqə adi  $\sigma$ -əlaqədir.

Azid ionu və ya dinitridonitrat (V)

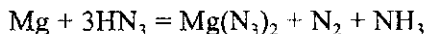


ionunun  $\text{NN}_2^-$  ( $\text{N}_3^-$ ) quruluşu kimidir.

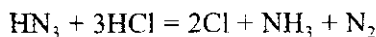
$\text{NN}_2^-$  ionunda mərkəzi azot atomunun

oksidləşmə dərəcəsi (+5) olduğundan hidrogen azid oksidləşdirici, digər azot atomlarının isə oksidləşmə dərəcələri (-3) bərabər olduğun-

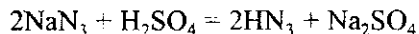
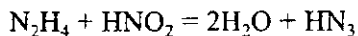
dan onlar reduksiyaedici xassələr göstərilər. Oksidləşdirici xassələrinə görə hidrogen azid turşusu nitrat turşusuna çox oxşardır:



Hidrogen azid turşusu ilə xlorid turşusu qarışığının xassələri çar arağı ilə analojidir. Bu reaksiyalarda da əsas oksidləşdirici təsir atomar xlorun hesabına baş verir:



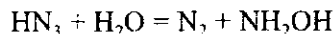
Azid turşusu  $\text{HN}_3$  aşağıdakı kimi alınır:



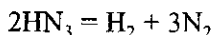
$\text{HN}_3$  rəngsiz, asan ucucu mayedir,  $-80^\circ\text{C}$  temperaturda əriyir,  $+37^\circ\text{C}$  temperaturda isə qaynayır. Kəskin iyi vardır, zərbədən və ya qızdırıldıqda partlayır. Buna görə də bir sıra azidlər -  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ , detonator kimi tətbiq edirlər. İon təbiətli azidlər  $300^\circ\text{C}$  temperatürə qədər qızdırıldıqda partlamadan parçalanırlar:



$\text{HN}_3$  zəif turşudur ( $K = 10^{-5}$ ), qüvvəsinə görə sirkə turşusuna yaxındır. Duru məhlullarda disproporsionlaşır:

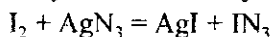
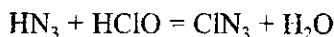


Susuzlaşdırılmış halda zərbədən belə partlaya bilər:

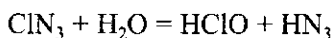


Azid turşusunun duzları həll olmalarına görə halogenidlərə benzəyirlər. Qələvi metalların azidləri suda yaxşı həll olduğu halda,  $\text{AgN}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$  pis həll olurlar. Qələvi və qələvi-torpaq metallarının azidləri tədricən qızdırıldıqda ərimə temperaturuna qədər davamlı olurlar.

Azid turşusunda hidrogeni halogenlərlə əvəz etməklə halogenazidləri alırlar:

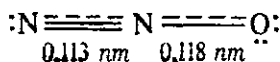


Xlorazid -  $\text{ClN}_3$  rəngsiz qaz, yodazid -  $\text{IN}_3$  isə sarı kristal maddədir. Halogen azidlər partlayıcı maddələrdir, su ilə hidroliz edirlər:

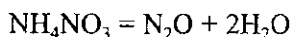


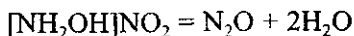
**Azotun oksigenli birləşmələri.** Azot oksigenlə bir sıra oksidlər əmələ gətirir.  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Azot oksidi (I) -  $\text{N}_2\text{O}$ , narkotik xassələrə malik olduğundan şənləndirici qaz da adlandırılır. Bu birləşmədə azotun orta oksidləşmə dərəcəsi (+1) -ə bərabərdir. Azot (V) törəməsi olan bu birləşmənin quruluşu aşağıdakı kimidir:

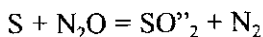
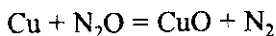


Göründüyü kimi mərkəzi azot atomunun valent orbitalları sp hibrid vəziyyətində olduğundan molekula xətti quruluşa malikdir. Bu birləşmə rəngsiz, incə ətirli qaz olub, ərimə temperaturu  $-91^\circ\text{C}$ , qaynama temperaturu isə  $-89^\circ\text{C}$  bərabərdir.  $\text{N}_2\text{O}$  ammonium nitratın və ya hidroksilammonium nitritin termiki parçalanmasından alınır:





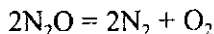
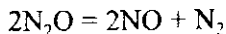
Azot oksidi (+1) endotermik birləşmə olmasına baxmayaraq, otaq temperaturunda kimyəvi cəhətdən az aktiv maddədir. Qızdırıldıqda onun fəallığı xeyli artmış olur və o, özünü oksidləşdirici kimi apararaq bir sıra metal və qeyri-metalları (H<sub>2</sub>, P, C, S) oksidləşdirir:



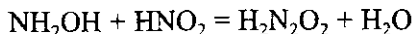
Qüvvətli oksidləşdiricilərlə isə azot oksidi (+1) reduksiyaedici xassələr göstərir:



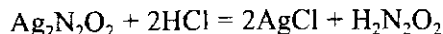
Təxminən 700°C temperaturda disproporsionlaşır və parçalanır:



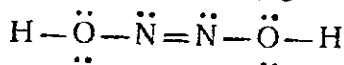
Su və qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olmur. Lakin azot oksidinə (+1) uyğun olan hiponitrit turşusu və onun duzları məlumdur. Hiponitrit turşusu az miqdarda hidrosilamin ilə nitrit turşusunun qarşılıqlı təsirindən alınır:



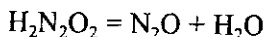
Bu turşu əsasən onun duzlarının qüvvətli turşularla reaksiyasından alırlar:



Ağ kristallik maddə olan hiponitrit turşusu  $H_2N_2O_2$  suda, spirtdə və efiirlərdə yaxşı həll olur. Hiponitritlər isə əsasən suda pis həll olan maddələrdir. Hiponitrit turşusunun quruluşu aşağıdakı kimidir:



Hiponitrit turşusu zəif və davamsız turşudur. Qızdırıldıqda partlayışla parçalanır:

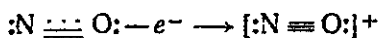


$H_2N_2O_2$  şəraitdən asılı olaraq özünü həm oksidləşdirici və həm də reduksiya edici kimi aparır. Hiponitrit turşusu iki növ duz - hiponitrit və hidrohionitridlər əmələ gətirir. Bu birləşmələr asanlıqla hidrolizə uğrayırlar. Termiki parçalanma zamanı hiponitritlər disproporsiya edirlər.

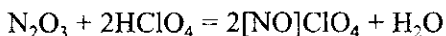
Cüt oksidləşmə dərəcələrinin azot üçün qismən az xarakterik olmasına baxmayaraq, onlardan bir neçəsi böyük pratiki əhəmiyyətə malikdirlər. Belə birləşmələrdən biri də azot monooksiddi - NO. Azot oksidi (II) tək sayda elektronlara malik olan, az fəal radikal birləşmədir.

NO molekulu çox davamlı olub, yalnız aşağı temperaturalarda maye halında assosiasiya edərək dimerləşir və  $N_2O_2$  əmələ gətirir. Azot oksidi (II) endotermik birləşmə ( $\Delta H_{298}^0 = 90,4 \text{ kC/mol}$ ,  $\Delta G_{298}^0 = 90 \text{ kC/mol}$ ) olmasına baxmayaraq, o, elementlərinə parçalanmır və kimyəvi cəhətdən çox inert maddədir. MOÜ əsasən bu molekulanı nəzərdən keçirdikdə məlum olur ki, burada azot ilə oksigen arasında rətinin tərtibi 2,5 bərabərdir. Okisgen molekulu ilə müqayisə etdikdə aydın görünür ki, paramaqnit xassələrə malik olan NO molekulinun boşaldıcı  $\pi$  - MO orbitalında yalnız bir elektron olduğu halda,  $O_2$  molekulinun boşaldıcı  $\pi$  -MO orbitallarında iki elektron vardır. Yəni NO molekulu  $O_2$ -yə nisbətən daha davamlıdır.

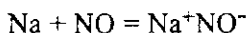
NO molekulinun ionlaşma enerjisi 9,3 eV bərabər olub,  $N_2$  (15,6 eV) və  $O_2$  (12,3 eV) nisbətən kiçikdir. Bu oksid  $\pi_p$ -boşaldıcı orbitalından qoşalaşmamış elektronunu verərək nitrozil  $NO^+$  ionuna çevrilir:



Nitrozil ionunun  $[\text{NO}]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{NO}]_2\text{SeO}_4$  kimi törəmələri məlumdur. Bu birləşmələr duza bənzər maddələrdir. Suda asanlıqla hidroliz edən bu maddələri qatı turşular ilə  $\text{N}_2\text{O}_3$  qarşılıqlı təsirindən alırlar:

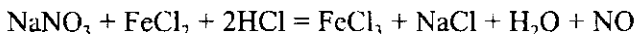
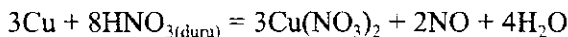


Maye amoniyak mühitində NO fəal metallarla reaksiyaya daxil olaraq özünü oksidləşdirici kimi aparır və  $\text{NO}^-$  törəmələrini əmələ gətirir:

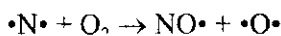
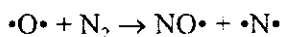
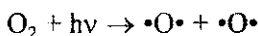


Bu birləşmələr davamsız maddələrdir.

Laboratoriyada NO mis yonqarlarına duru nitrat turşusu (30%-li) və natrium şorasına turş mühitdə  $\text{FeCl}_2$  ilə təsir etməklə alırlar:

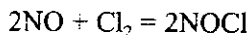


Sənayedə azot monooksidi ammoniyakın platin və ya dəmir katalizatorlarının iştirakı ilə oksidləşməsindən alırlar. Azotun digər oksidlərindən fərqli olaraq, NO bəsit maddələrin birbaşa qarşılıqlı təsiri nəticəsində də alınır. Bunun səbəbi təxminən  $3000^\circ\text{C}$  temperaturda azot monooksidinin əmələ gəlmə Hibbs enerjisinin mənfi qiymətlər almasıdır. Reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı kimidir:

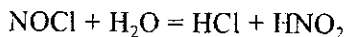


NO - rəngsiz qazdır,  $-164^{\circ}\text{C}$  temperaturda əriyir,  $-151^{\circ}\text{C}$  temperaturda isə qaynayır.

Havada NO dərhal oksidləşərək  $\text{NO}_2$  -yə çevrilir. Azot oksidi (II) halogenlərlə də asanlıqla oksidləşir:



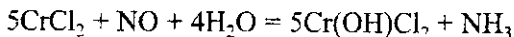
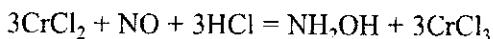
NOCl - nitrozil xlorid  $-60^{\circ}\text{C}$  temperaturda əriyən,  $6^{\circ}\text{C}$  temperaturda isə qaynayan zəhərli qazdır. Nitrozil halogenidlərin  $\text{NOCl} \rightarrow \text{NOI}$  istiqamətində davamlılığı azalır. NOCl - nitrit turşusunun xlor anhidrididir:



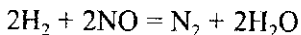
Qüvvətli oksidləşdiricilər azot oksidini (II) nitrat turşusuna qədər oksidləşdirirlər:



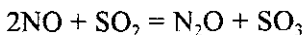
Reduksiyaedicilərlə qarşılıqlı təsir zamanı şəraitdən və onların təbiətindən asılı olaraq, azot monooksid  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$  qədər reduksiya oluna bilər. Belə ki, (+2) oksidləşmə dərəcəli xrom duzları azot oksidini (II) turş mühitdə hidrosilaminə, neytral mühitdə isə ammoniyaka qədər reduksiya edir:



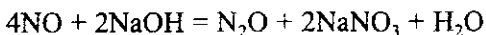
Mis və hidrogenlə qarşılıqlı təsir zamanı sərbəst azot alınır:



Kükürd qazı ilə NO -nun reaksiyası zamanı  $N_2O$  alınır:

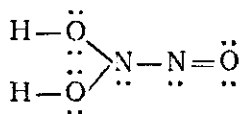


Qələvi məhlullarında NO iki paralel istiqamətdə disproporsionlaşır:

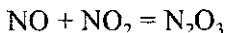


NO bəzi keçid elementlərinin kompleks birləşmələrinin daxili sferasına daxil olaraq, nitrozil komplekslərini ( $[Cr(NH_3)_5NO]Cl$ ,  $[Fe(OH_2)_5NO]SO_4$ ) əmələ gətirir. Bu birləşmələrdə liqand kimi iştirak edən NO elektron cütünün donörüdür. Nitrozil komplekslərində əlaqə əsasən azot atomunun, tək-tək hallarda isə oksigen atomunun bölünməmiş elektron cütü hesabına yaranır. NO molekulu öz xassələrinə görə  $\sigma$ - və  $\pi$  - donör və  $\pi$  - akseptor tipli liqandlara aid edilir.

Azot monooksid su ilə heç bir birləşmə əmələ gətirmir və onun sulu məhlulu neytral reaksiya verir, yəni azot oksidi duz əmələ gətirməyən oksiddir. Buna baxmayaraq sərbəst halda mövcud olmayan hiponitrat turşusunun ( $H_2N_2O_3$ ) duzları məlumdur. Hiponitrat turşusunda da azotun oksidləşmə dərəcəsi (+2) bərabərdir. Bu turşunun quruluşu aşağıdakı kimi müəyyən edilmişdir:



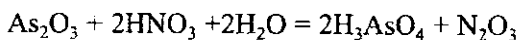
Azot oksidi (III)  $N_2O_3$  və ya nitrit anhidridi yalnız  $-100^\circ C$  -dən aşağı temperaturalarda mövcud olur. Maye və qaz fazada bu oksid disproporsionlaşaraq iki oksid əmələ gətirir:





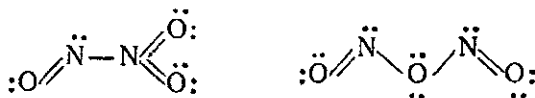
Bu reaksiyada müvazinət artıq 25°C temperaturda sola yönəlmiş olur.

$N_2O_3$  almaq üçün NO və  $NO_2$  -nin ekvimolekulyar miqdarları soyudulur. Azot oksidi (III) eyni zamanda 50%-li nitrat turşusu ilə  $As_2O_3$  qarşılıqlı təsiri nəticəsində də alınır:

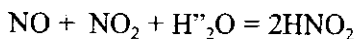
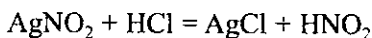


$N_2O_3$  25°C temperaturda yaşıl rəngli az davamlı mayedir.  $-102^\circ C$  temperaturda açıq-göy kristallar şəklində bərkiiyir.

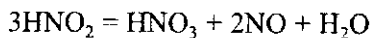
Azot(III) oksidi üçün iki quruluş formulu mövcuddur: davamlı qeyri-simmetrik  $NO-NO_2$  və davamsız simmetrik  $NO-O-NO$ . Hər iki quruluş aşağıdakı sxemdə verilmişdir:



Azot oksidi (III) davamsız nitrit turşusunun anhidrididir. Bu turşu nitrit turşusunun duzlarına qüvvətli turşuların təsirindən və ya NO ilə  $NO_2$  -nin bərabər həcmlərinin suda həll edilməsindən alırlar:



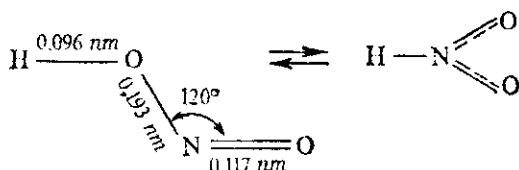
Nitrit turşusu asanlıqla disproporsionlaşır:



Nitrit turşusu sərbəst halda alınmamışdır. Yalnız sulu məhlullarda və qaz fazada məlum olan zəif turşudur ( $K=4 \cdot 10^{-4}$ ), amfolit xassələrə malikdir:



Nitritlər davamlı suda yaxşı həll olan maddələrdir. Nitrit turşusu üçün iki tautomer quruluş xarakterdir, bunlardan trans quruluş nisbətən daha davamlıdır

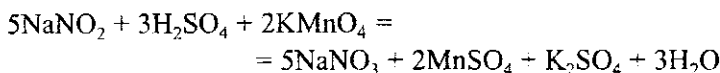
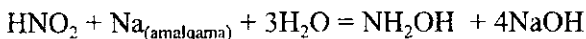
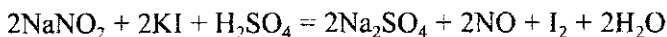


Hər iki tautomer formaya uyğun gələn nitritlər mövcuddur. Fəal metalların nitritləri birinci tautomer formaya, ağır metalların nitritləri isə ikinci tautomer izomerə uyğun gəlir. Nitrit ionu bucaq quruluşudur, birləşmədə azot atomu  $sp^2$  hibrid vəziyyətindədir:

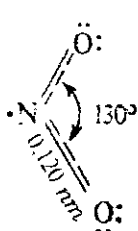
Nitrit ionu donor xassələrinə malik olduğundan liqand kimi kompleks birləşmələrin yaranmasında iştirak edir. Bu ionda həm azot və həm də oksigen atomları donor xassəli elektron cütünə malik olduqdarından kompleks əmələ gətirici ilə əlaqə həm azot və həm də oksigenin hesabına ola bilər. Birinci halda əmələ gələn komplekslər nitro- ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{NO}_2$ ), ikinci halda isə nitrit ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ONO}$ ) kompleksləri adlanır.



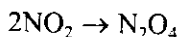
Azot (+3) törəmələri əsasən oksidləşdiricidirlər, lakin qüvvətli oksidləşdiricilərlə reduksiyaedici xassələr göstərirlər:



Azot oksidi (IV)  $\text{NO}_2$  və ya azot dioksid qonur rəngli, zəhərli qazdır ( $t_{\text{er}} = -11,2^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{qay}} = 22^\circ\text{C}$ ). Paramaqnit xassələrə malik olan bu maddə bucaq quruluşludur:

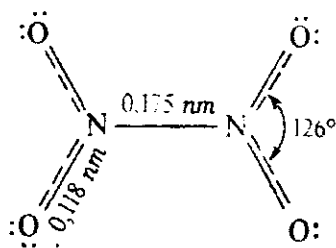


Azot dioksiddə azot atomları  $sp$  hibrid vəziyyətindədir. Bu molekulada qoşalaşmamış elektron olduğundan, radikal xassəli bu maddə asanlıqla dimerləşir:

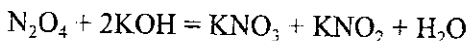
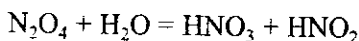


$$\Delta H_{298}^0 = -55 \text{ kC}$$

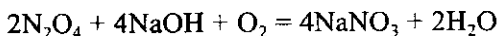
Azot dioksidin dimeri monomerdən fərqli olaraq diamagnet xassəli rəngsiz maddədir. Bərk fazada bu maddə yalnız dimerlərdən ibarət olur. Maye fazada qismən dissosiasiya getdiyindən az miqdarda monomer əmələ gəlir. Temperatur artdıqca monomerin miqdarı artır və artıq  $150^\circ\text{C}$  -dən yuxarı temperaturlarda tam dissosiasiya getmiş olur.  $\text{N}_2\text{O}_4$  quruluşu aşağıdakı sxemdə verilmişdir:



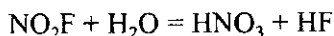
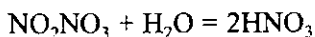
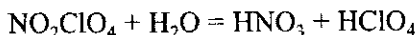
$\text{N}_2\text{O}_4$  molekulunda azot atomları arasında əlaqə davamsız olduğundan, o, hidrolizə uğradıqda parçalanır və bağlayıcı elektron cütü bir azot atomundan təməmilə digərinə keçir. Elə bu səbəbdən də  $\text{N}_2\text{O}_4$  -ün sü və qələvilərlə reaksiyası zəmanə  $\text{NO}_2^-$  (nitrit ionu, elektrona hərislik 1,62ev) və  $\text{NO}_2^+$  (nitronium ionu, ionlaşma enerjisi 9,8 ev) ionlarının törəmələri alınır:



Bu proseslər oksigenin iştirakı ilə aparıldıqda yalnız nitratlar əmələ gəlir:



Nitronium ionunun  $\text{NO}_2^+$  törəmələrinə misal olaraq nitronium perxloratı  $\text{NO}_2\text{ClO}_4$ , bərk nitrat anhidridini  $\text{NO}_2\text{NO}_3$ , nitronil flüoridi  $\text{NO}_2\text{F}$  göstərmək olar. Bütün bu turşu xassəli birləşmələr qüvvətli oksidləşdiricilər olub, asanlıqla hidrolizə uğrayırlar:



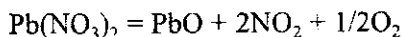
Maye fazada azot dioksidinin dimeri öz-özünə ionlaşır:



Bir sıra metalların susuz nitratlarını almaq üçün yeganə üsul, onların maye azot dioksidi ilə birbaşa qarşılıqlı təsiridir:



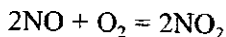
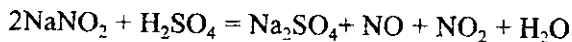
Azot dioksid qurğuşun nitratın termiki parçalanmasından:



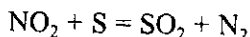
misin qatı nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən,



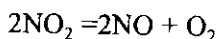
və digər reaksiyalar nəticəsində alınır.



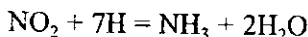
Azot oksidi (IV) qüvvətli oksidləşdiricidir. Yüksək temperaturlarda karbon, kükürd, fosfor onda yanır:



Azot dioksidi 150°C -dən yuxarı temperaturalarda parçalanır:

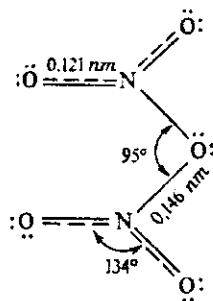
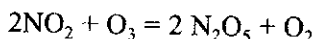
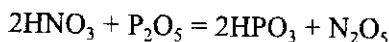


Bir sıra üzvi maddələrlə  $\text{NO}_2$  partlayıcı qarışıqlar əmələ gətirir. Digər azot oksidləri kimi  $\text{NO}_2$  də platin katalizatorlarının iştirakı ilə ammoniyaya qədər reduksiya olunur:

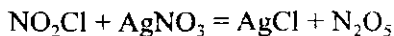


Azot oksidi (V)  $\text{N}_2\text{O}_5$  qaz fazasında molekulyar quruşa malik maddədir. Bərk halda bu oksid  $\text{NO}_2^+$  və  $\text{NO}_3^-$  ionlarından təşkil olunmuş kristal qəfəsə malik olur.  $\text{N}_2\text{O}_5$  molekulyar şəkildə asanlıqla süblimə edən ( $t_{\text{süb}} = 32^\circ\text{C}$ ) ağ kristallik maddədir. Bu zaman  $\text{NO}_2^+$  və  $\text{NO}_3^-$  ionları buxar halında birləşərək  $\text{N}_2\text{O}_5$  molekullarını təşkil edirlər. Onun təcrid edilmiş molekulunun quruluşu aşağıda göstərilirdiyi kimidir:

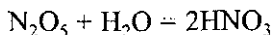
Azot oksidi (V) nitrat turşusunun  $\text{P}_2\text{O}_5$  ilə ehtiyatla susuzlaşdırılması və ya  $\text{NO}_2$  -nin ozonla oksidləşdirilməsi ilə alınır:



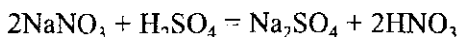
Nitrat anhidridini eyni zamanda  $\text{NO}_2\text{Cl}$  ilə  $\text{AgNO}_3$  qarşılıqlı təsirdəndə almaq olar:



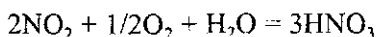
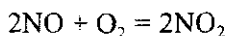
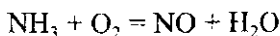
Otaq temperaturunda  $\text{N}_2\text{O}_5$  tədricən  $\text{NO}_2$  və  $\text{O}_2$  parçalanır. Şiddətli oksidləşdiricidir, su ilə reaksiyaya girib, nitrat turşusu əmələ gətirir:



Nitrat turşusu  $\text{HNO}_3$  laboratoriyada  $\text{NaNO}_3$  ilə  $\text{H}_2\text{SO}_4$  turşusunun qarşılıqlı təsirdən alınır:



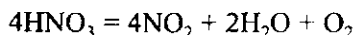
Sənayedə isə nitrat turşusu ammoniyakın katalitik üsulla azot monooksidinə oksidləşməsi və sonradan isə onun azot dioksidə və nitrat turşusuna çevrilməsi yolu ilə alınır:



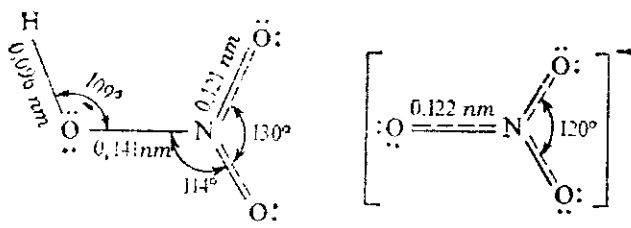
Beləliklə, sənayedə "qüllə" üsulu ilə alınan nitrat turşusunun tərkibində təxminən 50-55 %  $\text{HNO}_3$  olur. Bu turşu sulfat turşusunun iştirakı ilə qovurlar 98% -li  $\text{HNO}_3$  çevrilir. 98%-li nitrat turşusunu dondurduqda 100%-li  $\text{HNO}_3$  almaq olar. Həmin qatılıqlı  $\text{HNO}_3$ , eyni zamanda maye  $\text{N}_2\text{O}_4$  təzyiq altında oksigen iştirakı ilə duru nitrat turşusunda həll etməklə də alırlar.

Nitrat turşusu - rəngsiz, havada tüstülənən mayedir,  $-41^\circ\text{C}$  temperaturda əriyir,  $84^\circ\text{C}$  temperaturda isə qaynayır. Qatı nitrat turşusu işıq şüalarının təsiri altında parçalandığından (tüstülənən nitrat

turşusu), saxlanılın qabda turşunun üst hissəsi qonur rəngə çalır ( $\text{NO}_2$ -nin rəngi):

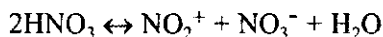


Nitrat turşusu molekulunun quruluşu:



Qızdırdıqda nitrat turşusu parçalanır buna görə də onu ancaq təzyiqliq altında qovmaq olar. Su ilə  $\text{HNO}_3$  azeotrop qarışıq əmələ gətirir ki, onun tərkibində 68,4% nitrat turşusu olur. Bu qarışıq 101 kPa təzyiqdə və 121,9°C temperaturda qaynayır. Azeotrop qarışıq elə qarışıqlara deyilir ki, onun buxarlarının tərkibi ilə maye fazanın tərkibi eyni olsun. Belə qarışıqlar özlərini saf maddələr kimi apardıqından onları distillə üsulu ilə ayırmaq mümkün olmur.

Nitrat turşusunun öz-özünə ionlaşması çox cüzdür.

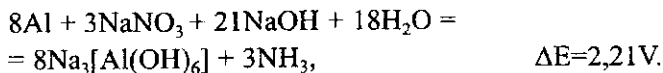


$\text{NO}_2^+$  nitronil və ya nitroil kationu adlanır.

Sulu məhlulda nitrat turşusu hidrogen ionuna və simmetrik müstəvi quruluşa malik olan  $\text{NO}_3^-$  ionuna dissosiasiya edir. Qatılığı 0,1 mol/l olan nitrat turşusu məhlulunda dissosiasiya dərəcəsi 90% -dən artıqdır.

Nitrat turşusu qüvvətli oksidləşdirici xassələrə malikdir. Digər turşulardan fərqli olaraq  $\text{HNO}_3$  molekullarının reduksiyası kinetik cəhətdən olduqca asan gedir. Qələvi mühitdə bu proses xeyli çətinləşir. Belə ki, qələvi mühitdə  $\text{NO}_3^-$  ionu əsasən  $\text{NO}_2$  və  $\text{N}_2$  -yə qədər reduk-

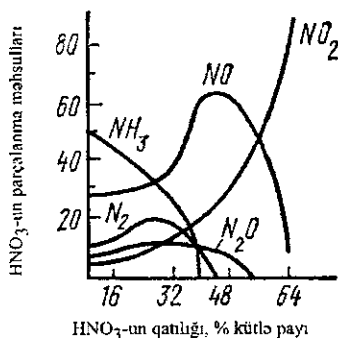
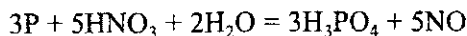
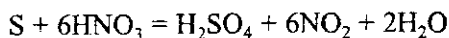
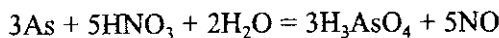
siya olunur, yalnız Al və ya Zn kimi quvvətli reduksiya edicilər nitratları  $\text{NH}_3$  qədər reduksiya edirlər:



Belə ki, alüminiumla qələvi məhlulu arasında gedən reaksiya mühitinə bir neçə damcı  $\text{NaNO}_3$  məhlulu əlavə edilərsə dərhal ammoniyak iyi gəlməyə başlayır.

Qatı nitrat turşusu ilə dövrü sistemin demək olar ki, bütün elementləri reaksiyaya girir. İstisna yalnız təsirsiz qazlar, Au, Pt və palladiumdan başqa digər platin fəsiləsi elementləri təşkil edir. Bir sıra metallar, xüsusən də dəmir, xrom, alüminium qatı nitrat turşusu ilə passivləşdiyi halda duru nitrat turşusunda yaxşı həll olurlar. Qatı nitrat turşusu əsasən  $\text{NO}_2$ -yə qədər reduksiya edildiyi halda, duru nitrat turşusu hətta  $\text{NH}_4^+$  ionuna qədər reduksiya olunur. Şəkil 20-də nitrat turşusunun reduksiya məhsullarının nisbi miqdarının onun qatılığından asılılıq qrafiki verilmişdir.

Qeyri-metalların nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsiri zamanı adətən onların yüksək oksidləşmə dərəcəli törəmələri alınır:

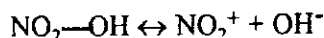


Şəkil 20. Nitrat turşusunun qatılığından asılı olaraq, dəmir ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində alınan reduksiya məhsulları

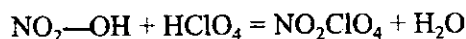
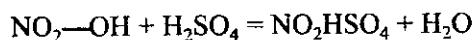




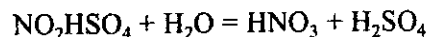
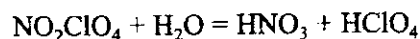
Müəyyən şəraitdə, məsələn susuz sulfat turşusu və ya maye HF mühitində nitrat turşusunun aşağıdakı sxem üzrə ionlaşması gedir:



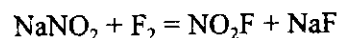
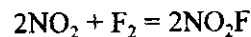
Sulfat və perxlorat turşusu kimi qüvvətli turşular nitrat turşusu ilə reaksiyaya girərək nitroil duzları əmələ gətirirlər:



Nitroil duzları qüvvətli oksidləşdiricilərdir. Nitrat turşusunun əsasi xassələri olduqca zəif olduğundan nitroil duzları suda təmmamilə hidroliz edirlər:

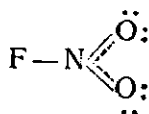


Nitroil flüorid kimi birləşmə də məlumdur. Bu birləşmə aşağıdakı kimi alınır:

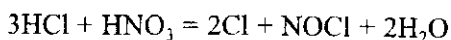


Oksigenli turşuların nitroil birləşmələrindən fərqli olaraq, nitroil flüorid duzabənzər maddə deyil. Bu molekul müstəvi quruluşlu olub,

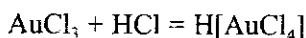
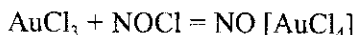
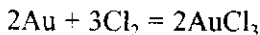
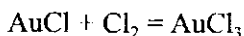
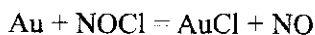
tərkibində  $sp^2$  hibrid vəziyyətində azot atomu saxlayır.



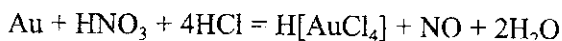
Nitrat turşusu ilə xlorid turşusunun 1:3 nisbətində qarışığı -zərhəl (çar arağı), nitrat turşusuna nisbətən daha qüvvətli oksidləşdiricidir. Bu qarışıqda nitrat turşusu xlorid turşusunu sərbəst xlorə qədər oksidləşdirir:



Reaksiya zamanı alınan xlor və nitrozilxlorid qüvvətli xlorlaşdırıcı maddələr olduğundan metalları xloridlərə çevirirlər. Xlorid turşusunun artıq miqdarı isə həmin duzların kompleks birləşmələr əmələ gətirməsində iştirak edir:

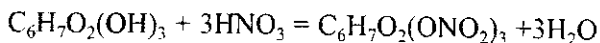


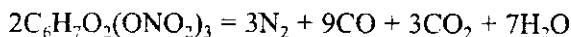
Yekun reaksiya tənliyi aşağıdakı kimidir:



Platin analogi olaraq zərhəldə həll olaraq, reaksiya məhsulu kimi  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  əmələ gətirir.

Nitrat turşusu üzvi maddələrlə reaksiyaya girərək (nitrolaşma) partlayıcı, boya maddələri, dərman preparatları əmələ gətirir.

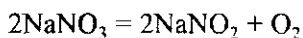




Trinitrosellülozanın parçalanması zamanı həcmnin çox genişlənməsi prosesi getdiyindən partlayış baş verir.

Nitrat turşusunun duzlarını metallara, onların oksidlərinə, əsaslarına və ya karbonatlarına turşu ilə təsir etməklə alırlar. Nitratlar suda yaxşı həll olur. Bu duzlar oksidləşdirici xassələrə malik olan maddələrdir.

Bütün nitratlar atmosfer təzyiqi altında qızdırıldıqda parçalanırlar. Parçalanmanın xarakteri kationun təbiətindən asılıdır. Qələvi və qələvi-torpaq metallarının nitratlarının əksəriyyəti qızdırıldıqda nitritlərə və oksigenə qədər parçalanırlar:



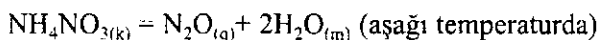
Keçid metalları nitratlarının böyük bir hissəsi (gərginlik sırasında Mg ilə Cu arasında yerləşən metallar) parçalandıqda metal oksidi, azot dioksid və oksigen əmələ gətirir:



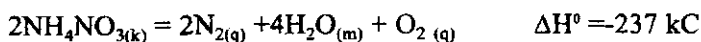
Oksidi davamlı olmayan metalların nitratlarını (gərginlik sırasında hidrogendən sonra gələn metallar) qızdırdıqda sərbəst metal alınır.



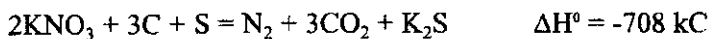
Ammonium nitrat iki cür parçalanır



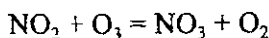
Yuxarı temperaturalarda və ya detanator iştirakı ilə ammonium nitrat duzunun parçalanması aşağıdakı reaksiya üzrə gedir:



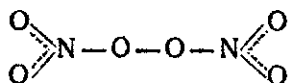
Nitratların göstərilən xassələri onların qızdırıldıqda oksidləşdirici xarakter göstərməsini izah edir. Qara barıtın (kömür, kükürd və kalium şorasının qarışığı) yanma reaksiyası kalium nitratın bu xassəsinə əsaslanır:



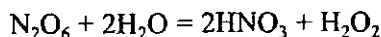
Azotun perokso-törəmələri də məlumdur. Azot dioksidin ozonla qarşılıqlı təsiri zamanı davamsız maddə olan  $\text{NO}_3$  alınır:



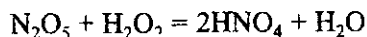
$\text{NO}_3$  dimerləşərək aşağıdakı quruluşa malik olan azot peroksidi  $\text{N}_2\text{O}_6$  əmələ gətirir:



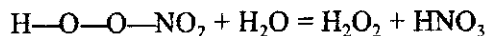
Davamsız birləşmə olan  $\text{N}_2\text{O}_6$  su ilə parçalanaraq nitrat turşusu və hidrogen peroksid verir:



Azot oksidi (V) 100%-li hidrogen peroksidi ilə reaksiyaya daxil olduqda peroksonitrat turşusunu əmələ gətirir:

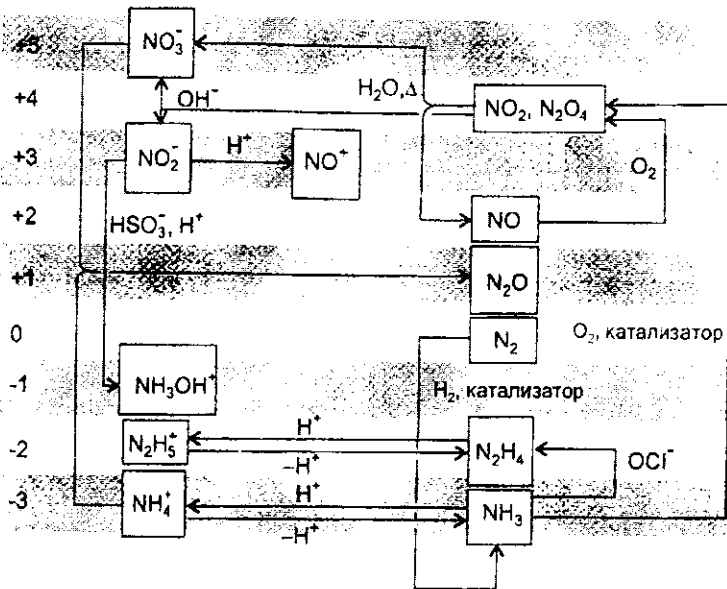


Peroksonitrat turşusu davamsız, asanlıqla partlayışla parçalanan, suyun iştirakı ilə təmamilə hidroliz edən maddədir:



Azotun peroksotөрәмәləri qüvvətli oksidləşdiricilərdir.

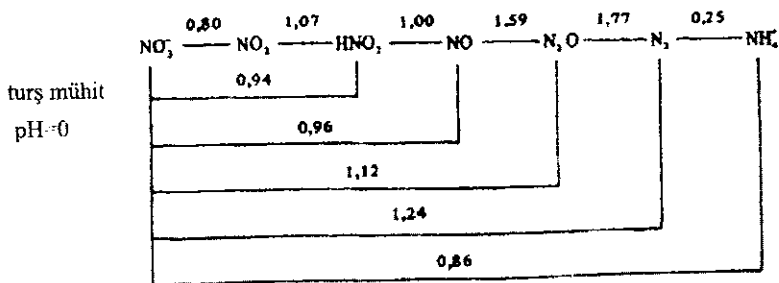
Atmosferin və biosferin ən geniş yayılmış elementlərindən biri olan azot, sənaye miqyasında böyük tətbiq sahəsinə malik olduğundan, onun oksidləşdirici və reduksiyaedici xassələri mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Azot kimyasının xeyli mürəkkəb olması onun geniş spektrli oksidləşmə dərəcələrinin olması ilə əlaqədardır. Azot üçün termodinamiki nöqteyi-nəzərdən imkanlı olan kimyəvi reaksiyaların sürəti kiçikdir və qarşılıqlı təsirdə iştirak edən reagentin təbiətindən asılıdır. Azotun, onun oksidlərinin və oksoanionlarının daxil olduğu kimyəvi reaksiyaların mexanizmi çox mürəkkəbdir. Eyni zamanda  $N_2$  molekulu inert olduğundan, azotun sərfi ilə gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının sürəti böyük olmur. Müxtəlif səbəblər üzündən azotun əmələ gəlməsi ilə gedən reaksiyaların da sürəti kiçik olur və sulu məhlulda demək olar ki, getmir. Aşağıdakı sxemdə azot birləşmələrinin qarşılıqlı çevrilmə reaksiyaları əks olunmuşdur:



Bir sıra p-blok elementlərində olduğu kimi, yüksək oksidləşmə dərəcəli azot oksoanionlarının ( $NO_3^-$ ) reaksiyalarının aktivləşmə ener-

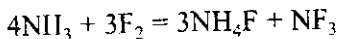
jisi aşağı oksidləşmə dərəcəli oksianionların ( $\text{NO}_2^-$ ) aktivləşmə enerjisindən böyükdür. Qeyd etmək vacibdir ki, pH-ın kiçik qiymətlərində oksoanionların oksidləşdirici xassələri güclənir. Mühitin turşululuğunun artması protonlaşdırma hesabına oksidləşdirmə proseslərini sürətləndirərək, N - O əlaqəsinin qırılmasını asanlaşdırır.

Turş mühitdə mövcud olan azotun mühüm birləşmələrinin çevrilmələrinin standart oksidləşmə-reduksiya potensialları aşağıdakı sxemdə verilmişdir:

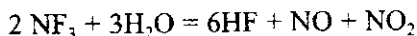


Sxemə əsasən  $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2$  sırasında oksidləşmə dərəcəsinin kiçilməsi ilə redoks potensialları artmış olur. Beləliklə standart turş mühitdə  $\text{NO}_3^-$  ilə  $\text{N}_2$  arasında yerləşən bütün maddələr bu iki formaya disproporsionlaşmalıdır.

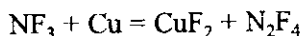
**Azotun digər qeyri-metallarla birləşmələri.** Azotun bütün halogenlərlə birləşmələri ( $\text{NHal}_3$ ) məlumdur.  $\text{NF}_3$  ammonyak ilə flüorun qarşılıqlı təsirindən alınır:



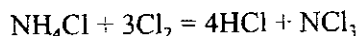
Rəngsiz, zəhərli qaz olan  $\text{NF}_3$ , kimyəvi və termiki davamlı maddədir.  $\text{NF}_3$  elektrodonor xassələrinə demək olar malik deyil. Kimyəvi cəhətdən davamlı maddə olan  $\text{NF}_3$ , yalnız yüksək temperaturlarda reaksiyaya daxil olur. Suda praktiki olaraq həll olmur, hidrolizə isə su buxarı ilə  $\text{NF}_3$  qarışığından elektrik cərəyanı keçirdikdə uğrayır.



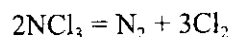
$\text{NF}_3$  qızdırıldıqda flüora qarşı akseptor xassələri göstərən maddələrin (məsələn  $\text{Cu}$ ) iştirakı ilə tetraflüorhidrazin adlanan maddə  $\text{N}_2\text{F}_4$  alınır.



Digər azot halogenidləri endotermik maddələr olduqlarından, davamsız və reaksiyaya qabil maddələrdir.  $\text{NCl}_3$  qatı ammonium xlorid məhlulu ilə xlorun qarşılıqlı təsirindən alınır:



$\text{NCl}_3$  asan uçucu ( $t_{\text{ar}} = 71^\circ\text{C}$ ) kəskin iyli partlayıcı mayedir:



$\text{NBr}_3$  və  $\text{NI}_3$  daha az davamlıdırlar.

Bundan başqa hər bir halogen üçün halogenazidlər  $\text{HalN}_3$  məlumdur. Azot pentahalogenidlər əmələ gətirmir.

Azotun xalkogenidləri endotermik maddələr olduğundan, çox davamsız, partlayıcı maddələrdir.

**Metallarla birləşmələri.** Adi şəraitdə azot metallardan yalnız litiumla reaksiyaya girir:



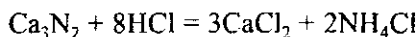
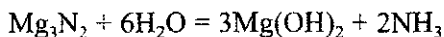
Artıq  $500\text{-}1000^\circ\text{C}$  temperaturda azotun reaksiyaya girmə qabiliyyəti artır və o, bir çox metallarla reaksiyaya daxil olur:



Nitridlərin çoxu, xüsusən də d-elementlərinin nitridləri bərk maddələrdir. Onların tərkibi adətən adi oksidləşmə dərəcələrinə uyğun gəlir. Nitridlər çox yüksək ərimə temperaturlarına malik olurlar.

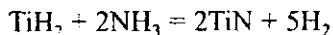
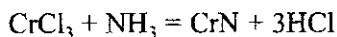
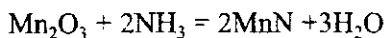
Nitridlər tərkibindəki əlaqənin təbiətinə əsasən duzabənzər, metalabənzər və kovalent nitridlərə bölünürlər.

Duzabənzər nitridlər metal ilə azotun birbaşa qarşılıqlı təsirindən alınır. Su və duru turşularla qarşılıqlı təsir nəticəsində duzabənzər nitridlər parçalanırlar:



Bu reaksiyalar aktiv metalların nitridlərinin əsası xarakterli olmasını təsdiq edir.

Metalabənzər nitridlər metalların azot və ya ammoniyak mühitində qızdırılması nəticəsində alınır. Bu reaksiyalarda metal əvəzinə onların oksid, halogenid və hidridləri də tətbiq edilə bilər:



Metalabənzər nitridlərdə kovalent əlaqəyə nisbətən metal əlaqəsi üstünlük təşkil etdiyi üçün, onlar metal parıltısı, istilik və elektrik keçiriciliyi ilə xarakterizə edilirlər. Bu birləşmələr kimyəvi cəhətdən davamlı, turşu məhlulları, havanın oksigeni, metalların ərintiləri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan maddələrdir. Məhz buna görə də onlar xüsusi davamlı materiallar kimi geniş tətbiq sahəsinə malikdirlər.

Kovalent əlaqəli nitridləri əsasən III qrup elementləri əmələ gətirir. Bu zaman metalların sıra nömrəsi və kütləsi artdıqca kovalent əlaqə qismən metal əlaqəsi ilə əvəz olunur. Belə ki  $\text{AlN} \rightarrow \text{GaN} \rightarrow \text{InN}$  sırasın-



da əlaqənin metallıq xassələrinin artması qadağan olunmuş zonanın kiçilməsinə və elektrik keçiriciliyinin artmasına səbəb olur.

AlN, BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nitridləri yüksək ərimə temperaturlarına (2000-3000°C) malik olan polimer maddələrdir. Onlar xassələrinə görə ya dielektrik və ya da ki, yarımkəçiricidirlər.

**Tətbiqi:** Azotun külli miqdarı ammoniyakın, nitrat turşusunun, soda, sidik cövhəri, azotlu gübrələrin sintezinə sərf olunur.

Ammoniyak kimya sənayesinin mühüm məhsullarından biridir. Ondan nitrat turşusunun, sodanın, sidik cövhərinin, azotlu gübrələrin istehsalında geniş istifadə edirlər. Tərkibində 18-20% NH<sub>3</sub> olan ammoniyaklı su effektiv maye gübrədir. Maye ammoniyak soyuducu aqreqları üçün soyuducu agent, bir sıra kimyəvi proseslərdə həlledici kimi tətbiq edilir.

NO (I) narkotik xassələrə malik olduğundan təbabətdə anestioloji maddə kimi tətbiq edilir.

NO və NO<sub>2</sub> nitrat turşusu istehsalının aralıq məhsullarıdır.

Nitrat turşusu - sulfat, fosfat turşularının, partlayıcı və boya maddələrinin, bir sıra nitratların alınmasında geniş istifadə olunur. Nitratlar üçün ən geniş tətbiq sahəsi kənd təsərrüfatıdır. KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> azotlu gübrələrin əsas hissəsini təşkil edir.

Bir sıra azotlu qeyri-üzvi birləşmələr raketlərdə oksidləşdirici, bəzi hallarda isə yanacaq kimi istifadə edilir.

UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - uranil nitrat uranın alınmasında əsas maddələrdən biridir.

Pt istehsalında külçə platindən təmiz metal almaq üçün onu ilk növbədə çar arağında həll edirlər.

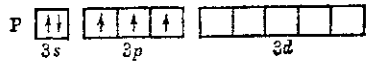
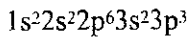
Sərbəst azotun əsas tətbiq sahələrindən biri onun kimyəvi cəhətdən inert olması ilə əlaqədardır. Belə ki azot, metalların qaynaq edilməsində, bir sıra metallurji proseslərdə, vakuum və elektrik lampalarında, maye azot soyuducu agent kimi təbabətdə, soyuducu qurğularda və s. sahələrdə geniş tətbiq edilir.

## FOSFOR



Fosforu 1669-cu ildə Hamburq əlkimyaçısı Hennind Brand kəşf etmişdir. Element kimi isə onu A.Lavuazye müəyyənləşdirilmişdir. Belə bir fərziyyə də var ki, fosfor ərəb əlkimyaçısı Alxid Bekil tərəfindən ilk dəfə kəşf olunmuşdur. Fosfor yunanca "ışığı daşıyan" deməkdir.

Fosfor III dövrün, VA qrup elementidir. Elektron formulu və sxemi aşağıdakı kimidir:



Fosforun bir təbii izotopu  $^{31}_{15}\text{P}$  vardır. Süni izotoplarından  $^{32}_{15}\text{P}$  ( $T_{1/2} = 14,2$  s) əhəmiyyətlidir. Ondan nişanlanmış atom kimi müxtəlif reaksiyaların mexanizminin öyrənilməsində istifadə edirlər.

V qrupun ikinci tipik elementi olan fosfor, qeyri-metaldır. Özünün nisbi elektromənfiliyinə görə flüor, oksigen, xlor, azot və kükürddən

*Cədvəl 6*

**VA qrup elementlərinin bəzi xassələri**

	N	P	As	Sb	Bi
Yer qabığında					
miqdarı (% kütlə payı)	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Atom radiusu, nm	0,070	0,110	0,121	0,141	0,146
$I_1 + I_2 + I_3, \text{V}$	91,5	60,4	58,0	52,3	52,0
$I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5, \text{V}$	266,8	176,7	171,0	158,4	153,0
NEM	3,0	2,1	2,0	1,9	1,8
Ərimə temperaturu, °C	-210,0	593	817	630,5	271,4
Qaynama temperaturu °C	-195,8	429	615	1634	1552
Sıxlıq, q/sm <sup>3</sup>	0,808	2,0-2,4	5,72	6,7	9,8
$E^{\circ}(\text{E}^3 / \text{möh}) / \text{E}, \text{V}$	-	-	0,3	0,24	0,2

geri qalır. Azotdan fosfora keçdikdə baş kvant ədədinin artması və bununla əlaqədar olaraq elektron quruluşundakı dəyişikliklər, fosforun xassələrində müəyyən xüsusiyyətlərin meydana gəlməsini labüd edir. Fosforun bəzi xassələri 6 saylı cədvəldə verilmişdir.

İlk növbədə qeyd etmək lazımdır ki, azotun birinci beş ionlaşma potensiallarının cəmi (266,8 V) olduğu halda, fosfor üçün bu ədəd 176,7 V bərabərdir. Bunun nəticəsi olaraq fosforun müsbət oksidləşmə dərəcələri, maksimal oksidləşmə dərəcəsi (+5) daxil olmaqla davamlıdır. Elə məhz buna görə də fosforun (+5) -dən kiçik oksidləşmə dərəcəli birləşmələri reduksiyaedici xassələr göstərir, (+5) oksidləşmə dərəcəli birləşmələri isə heç bir oksidləşdirici xassəyə malik deyillər. Bununla əlaqədar olaraq fosforun oksigenli birləşmələri azotun uyğun birləşmələrinə nisbətən davamlı, hidrogenli birləşmələri isə azotun hidrogenli törəmələrinə nisbətən qeyri-stabil olub, qüvvətli reduksiyaedicidir.

Digər tərəfdən fosforun valent imkanları vakant d-orbitalları hesabına azotdan daha genişdir. Fosfor atomunda s-elektronun 3d-orbitalına promotorlaşması nəticəsində 5 qoşalaşmamış elektron əmələ gəlir və buna görə də fosfor atomu mübadilə mexanizmi ilə həmin sayda kovalent əlaqə yarada bilir. Bundan əlavə fosforun boş 3d-orbitalları donor-akseptor mexanizmi ilə də kovalent əlaqə ( $sp^3d$  - k.ə.5;  $sp^3d^2$  - k.ə.6) yaratmaq imkanına malikdirlər. Fosfor üçün əlavə  $\pi$  -bağlanmaya da imkan vardır. Bu zaman təkcə  $\pi_{p-p}$  yox, həm də  $\pi_{p-d}$  əlaqələr də yaranır.

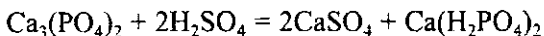
Bütün bunlara baxmayaraq fosfor üçün ən geniş yayılmış onun  $sp^3$  hibrid vəziyyətindəki törəmələridir.

Fosfor üçün Si və S ilə horizontal analogiya mövcud olduğundan, onun üçün azotdan fərqli olaraq homo- və heterozəncirli polimerlər xarakterdir. Bu, fosforun əmələ gətirdiyi bəsit maddələrin müxtəlif modifikasiyalarında özünü göstərir.

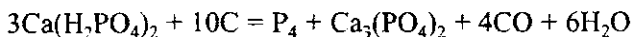
**Təbii ehtiyatı:** Yer qabığının kütlə payı ilə 0,04%-ni təşkil edir. Azotdan fərqli olaraq fosfor təbiətdə yalnız birləşmələr şəklində rast gəlir.

Fosforun əsas mineralları -  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  - fosforit və  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ ) - apatitlərdir. Sümük hidroksil apatitdən, diş minası hidroksil apatit və fűr apatitdən ibarətdir. Əzələlərin, beyin və s. orqanların tərkibinə də fosfor daxildir. İnsan orqanizmində 1%-ə qədər fosfor vardır.

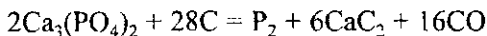
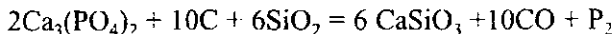
**Ahınması:** 1771-ci ildə Şeele sümüyə qatı  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilə təsir etməklə kalsium dihidrofosfat



və sonra isə  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  xüsusi sobalarda  $1000^\circ\text{C}$  temperaturda narın əzilmiş koksla reduksiya edərək fosfor almışdır:



Fosforu elektrik sobalarında yüksək temperaturlarda ( $1500^\circ\text{C}$ ) aşağıdakı reaksiyalar üzrə də almaq olar:

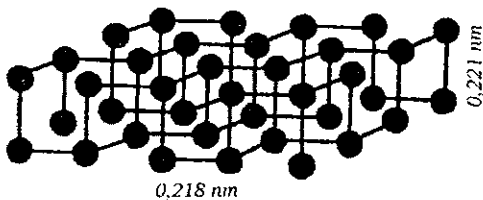


Fosfor buxarlarını su altında ağ fosfor şəklində kondensləşdirirlər.

**Fiziki və kimyəvi xassələri:** Fosforun 11 allotropik şəkildəyişməsi məlumdur ki, bunlardan ən çox öyrəniləni ağ, qırmızı və qara fosfordur.

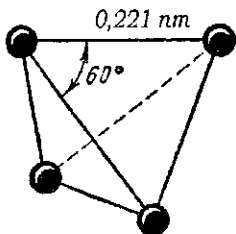
Oksigen  $\rightarrow$  kükürd keçidində olduğu kimi azotdan fosfora keçdikdə də  $\pi_{p-p}$  əlaqələrinin davamlılığı  $\sigma$ -əlaqələrinə nisbətən daha çox zəifləyir və buna görə də adi şəraitdə bərk fazada minimal enerji halına uyğun atomlar arasında üçqat əlaqələrin (azot molekulunda olduğu kimi) əmələ gəlməsi yox, üç  $\sigma$ -əlaqəsinin yaranması daha münasib olur. Üç  $\sigma$ -əlaqəsinin mövcudluğu sonsuz sayda müstəvilərin yaranması üçün imkan yaradır. Belə quruluş qara fosforda öz əksini tapmış olur.

Bundan başqa fosfor kiçik zəncirli qapalı molekullar da əmələ gətirir. Belə ki 1000°C-dən aşağı temperaturalarda fosfor P<sub>4</sub> kimi tetraedrik quruluşlu qapalı zəncirli molekullar



Şək.21. Qara fosforun kristallik quruluşu

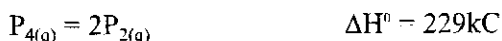
şəklində mövcud olur. Bu quruluşda tetraedrin təpələrində yerləşən hər bir fosfor atomu üç σ -əlaqə yaratmış olur. Fosfor buxarları 280°C-dən aşağı temperaturalara qədər soyudulduqda onlar rəngsiz və ya açıq-sarı rəngli maye şəklində kondensə edir və artıq 44°C temperaturda yumşaq, muma bənzər kütlə şəklində donur. Bu kütlə P<sub>4</sub> molekullarından ibarət olan ağ fosfordur ( $\rho = 1,8 \text{ q/sm}^3$ ). Ağ fosfor karbon sulfid və bir sıra başqa üzvi həlledicilərdə həll olan, olduqca zəhərli maddədir. P<sub>4</sub> molekullarının quruluşu aşağıdakı sxemdə verilmişdir. Sxemdən görüldüyü kimi molekuldakı əlaqələr arasındakı buqaq 60° -yə bərabər olub, p-orbitallar arasındakı düz bucaqdan (90°) xeyli kiçikdir. Buna görə də P<sub>4</sub> molekulu gərilmiş şəkildədir və bunun nəticəsi kimi reaksiya qabiliyyəti çox yüksəkdir ( $d_{p-p}=0,221 \text{ nm}$ ,  $E_{p-p}=200 \text{ kC/mol}$ ). Ağ fosfor artıq 40°C temperaturda havada yanır, buna görə də onu suyun altında, qaranlıqda saxlayırlar. Ağ fosforun adı şəraitdə havanın oksigeni ilə oksidləşmə prosesi ekzotermik proses olub, işıq şəklində enerjinin ayrılması - xemilüminessensiya ilə müşayiət olunur. Buna görə də ağ fosfor qaranlıqda hava ilə təmasda olduqda işıldayır. Bu da onun "ışıq daşıyan" adını daşmasına səbəb olub. Ağ fosforun oksidləşməsi zəncirvari mexanizm üzrə gedir və bu



zaman reaksiyanın maksimal sürəti oksigenin müəyyən parsial qatılığına uyğun gəlir. Təmiz oksigendə fosforun oksidləşməsi çox zəif getdiyi üçün o, işıldamır.

Ağ fosfor havasız şəraitdə işıq şüaları altında və ya qızdırıldıqda daha stabil polimer modifikasiyaya çevrilir. Bu, laylı quruluşu malik olan modifikasiyada əlaqələrin gərgin-

liyi zəifləmiş olur. Çevrilmə şəraitindən asılı olaraq yaranan müxtəlif polimer modifikasiyalar biri-birindən rənglərinə və bəzi xassələrinə görə fərqlənir. Belə ki, 280-340°C temperaturda vakuum altında təxminən 50 saat ərzində ağ fosfor qırmızıya çevrilir ( $\Delta H^0 = -18,41$  kC). Az miqdarda yodun iştirakı prosesi sürətləndirir. Qırmızı fosforun bir neçə modifikasiyası məlumdur. Onların hamısı polimer maddələrdir. Qırmızı fosfor ( $\rho = 2,3 \text{ q/sm}^3$ )  $\text{CS}_2$  -də həll olmur, təxminən 580°C temperaturda təzyiç altında əriyir, 250°C temperatura qədər qızdırdıqda alışı. Ağ fosfordan fərqli olaraq zəhərli deyil. Qırmızı fosfor 426°C temperaturda süblümə edir və bu zaman buxar fazaya keçən  $\text{P}_2$  molekulları yenidən rekombinasiya edərək  $\text{P}_4$  molekullarına çevrilirlər. Məhz buna görə də fosfor buxarlarının kondensləşməsi zamanı qırmızı yox, ağ fosfor alınır. Dörd atomlu fosfor molekulları təxminən 1200°C temperatura qədər davamlıdırlar, qızdırılma prosesi davam etdikdə onlar yenidən  $\text{P}_2$  molekullarına dissosiasiya edirlər:



Qeyd etmək lazımdır ki,  $\text{P}_2$  molekulları  $\text{N}_2$  kimi çox davamlıdır və onların atomlara dissosiasiyası 3000°C-dən yuxarı temperaturlarda baş verir.

Ağ fosforu 500 atmosfer təzyiç altında qızdırdıqda bənövşəyi fosfora çevrilir ( $\rho = 2,53$ ).

Qara fosfor fosforun ən davamlı şəkildəyişməsidir. O, ağ fosfordan 1200 MPa təzyiçində və 200°C temperaturda alınır.



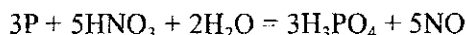
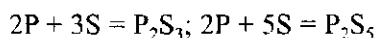
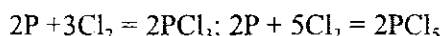
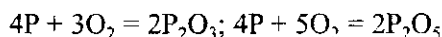
Qara fosfor qrafite oxşar, laylı-atom quruluşlu (şək. 15), yarımkəçirici xassəli ( $\Delta E = 0,133 \text{ eV}$ ). maddədir. Otaq temperaturunda heç bir həlledicidə həll olmur ( $\rho = 2,7 \text{ q/sm}^3$ ,  $t_{\text{alış}} = 490^\circ\text{C}$ ).

Qırmızı və xüsusilə də qara fosfor ağ fosfora nisbətən kimyəvi cəhətdən çox davamlı maddələrdir.

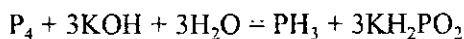
Fosfor həm oksidləşdirici və həm də reduksiyaedici xassələr göstərir. Oksidləşdirici xassələr metallarla qarşılıqlı təsir zamanı meydana çıxır:



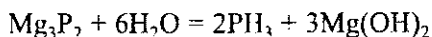
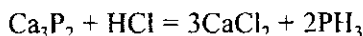
Lakin fosfor üçün reduksiyaedici xassələr daha xarakterdir. O, oksigen, halogenlər, kükürd və digər qüvvətli oksidləşdiricilərlə asanlıqla oksidləşir. Bu zaman oksidləşdiricinin miqdarı az olduqda P(III), çox olduqda isə P(V) törəmələri alınır:



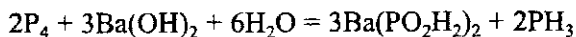
Fosfor qızdırıldıqda qələvi məhlullarında disproporsionlaşır:



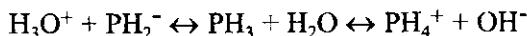
**Birləşmələri:** Bəsit maddələr şəklində fosfor və hidrogen kimyəvi reaksiyaya praktiki olaraq daxil olmurlar. Buna görə də fosforun hidrogenli birləşmələrini dolaylı üsul ilə alırlar:



Fosfini eyni zamanda ağ fosforu qatı qələvi məhlulunda qızdırmaqla almaq olar:



Fosfin xoşagəlməz iyli (iylənmiş balıq), zəhərli,  $-133^{\circ}C$  temperaturda əriyən,  $-88^{\circ}C$  temperaturda qaynayan, havadan ağır qazdır. Suda az həll olur. Məhlulda aşağıdakı müvazinət yaranır:

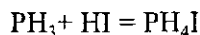


$pK_{tur}=28,7$  və  $pK_{as}=28,4$  demək olar ki. bərabər olduqlarından  $PH_3$  sulu məhlulları zəif ideal amfolitlərdir. Maye fosfində öz-özünə ionlaşma cüzidir:



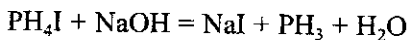
$PH_3$  molekulu  $NH_3$  molekulu kimi triqonal piramida formalıdır  $d_{PH} = 0,142$ ,  $\angle HPH = 93,5^{\circ}$ .  $H-P-H$  bucağının  $H-N-H$  bucağına ( $107^{\circ}$ ) nəzərən kiçik olması hibrid əlaqələrinin yaranmasında s-orbitalının iştirakının azalması deməkdir. Bundan başqa  $P-H$  əlaqələri  $N-H$  əlaqələrinə nəzərən daha az davamlı, ammoniyakin dipol momenti isə fosfinə nisbətən təxminən üç dəfə böyükdür. Nəticədə  $PH_3$  molekulunun donor xassələri ammoniyaka nisbətən xeyli zəifdir. Fosfin molekulunun az polyarlığı, zəif donor xassələri onun maye, bərk hallarında və sulu məhlullarında hidrogen əlaqələrinin olmamasına səbəb olur. Buna görə də  $PH_4^+$  davamsız iondur.

Fosfin qüvvətli turşularla fosfonium duzları əmələ gətirir. Bərk halda bu duzlar arasında ən davamlısı fosfonium yodiddir:



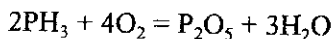
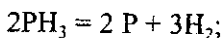
Bu duzlar ammonium duzlarına nisbətən davamsızdırlar. Hidrolizə uğrayırlar. Qələvi təsirindən parçalanırlar.





$\text{PH}_3$  qüvvətli reduksiyandicidir, havada  $\text{H}_3\text{PO}_4$  qədər oksidləşir.

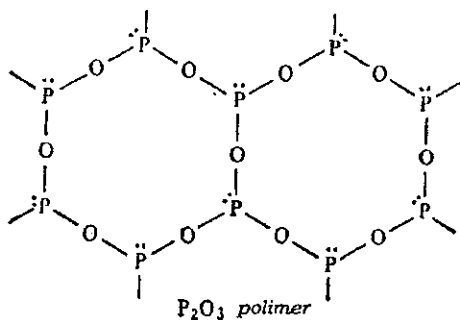
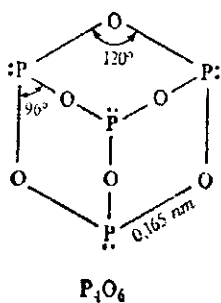
$\text{PH}_3$  aşağı temperautlarda termolizə uğrayır,  $150^\circ\text{C}$  temperaturda yanır:



Fəal metalların fosfidlərinə turşularla təsir etdikdə fosfindən başqa əlavə məhsul kimi difosfin ( $\text{P}_2\text{H}_4$ ) əmələ gəlir. Difosfin  $-99^\circ\text{C}$  temperaturda əriyən,  $+63^\circ\text{C}$  temperaturda qaynayan mayedir. Havada alovlanır. Işıq və istiliyin təsirindən parçalanır.  $\text{P}_2\text{H}_4$  hidrazinin analogudur. Lakin buna baxmayaraq əsasi xassələr göstərmir və turşularla reaksiyaya daxil olmur. Qüvvətli reduksiyaedicidir. Difosfinin parçalanma məhsullarının tərkibinə fosfor, fosfin və  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  tərkibli sarı rəngli bərk amorf maddə daxil olur. Fosforlu hidrogen adlandırılan bu maddəyə bərk fosforda fosfinin məhlulu kimi də baxmaq olar.

**Oksigenli birləşmələri:** Fosfor oksigenlə üç növ birləşmə əmələ gətirir:  $\text{P}_4\text{O}_6$ ,  $\text{P}_2\text{O}_4$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .  $\text{P}_2\text{O}_4$ -ə iki oksidin  $\text{P}_4\text{O}_6$  və  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  qarışığı kimi baxmaq olar.

Oksigen çatışmamazlığı şəraitində fosforun oksigenlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində fosfor oksidi (III), oksigen artıqlığı şəraitində isə fosfor oksidi (V) alınır. Oksidləşmə prosesi zəncirvari mexanizm üzrə

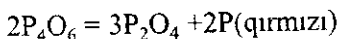


gedir və reaksiya məhsulları kimi oksidlərin dimeri yaxud da daha mürəkkəb polimerləri əmələ gəlir.

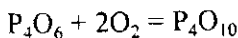
Fosfor oksidi (III) bir neçə allotropik modifikasiya şəklində mövcud olur. Bunlardan biri molekulyar kristal qəfəslə olub, düyün nöqtələrində  $P_4O_6$  molekulları yerləşir. Bu molekulun və polimer oksidin ( $P_2O_3$ )<sub>n</sub> quruluş formulları aşağıdakı kimidir:

$P_4O_6$  molekulu oksigen körpüçükləri ilə birləşmiş dörd  $[PO_3]$  piramidlərinin təşkil olunmuşdur.  $P_4O_6$  molekullarından ibarət olan allotropik şəkildəyişmə asan əriyən, uçucu, az miqdarda karbon sulfidə həll olan bərk maddədir. Polimer quruluşlu modifikasiyalar üçölçülü tor əmələ gətirirlər. Bu quruluşda da piramidal  $[PO_3]$  qrupları oksigen körpüçüyü vasitəsi ilə bir-birilə birləşir.  $[PO_3]$  piramidal qrupları bir təpəsi bölünməmiş elektron cütü ilə tutulmuş tamamlanmamış tetradrik quruluşa malikdir. Hər iki modifikasiyada fosfor atomları  $sp^3$  hibrid vəziyyətindədirlər.

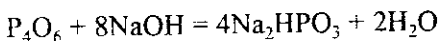
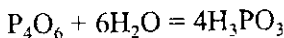
$P_4O_6$  ( $t_{er} -24^\circ C$ ,  $t_{qay} = 175^\circ C$ ) qızdırdıqda parçalanır:



Fosfor oksidi (III) kimyəvi cəhətdən aktiv maddədir. Asanlıqla oksigenlə oksidləşərək fosfor oksidi (V) əmələ gətirir. Fosfor oksidi (III)  $20-50^\circ C$  temperatur intervalında oksidləşdikdə intensiv xemilüminessensiya ilə müşayiət olunur. Artıq  $70^\circ C$  temperaturda havada  $P_4O_6$  alışaraq yanır və  $P_4O_{10}$  əmələ gətirir:

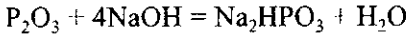
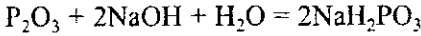
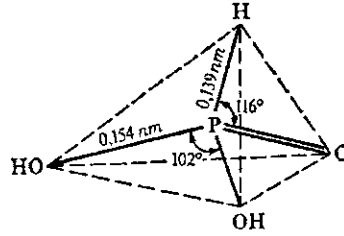


Fosfor oksidi (III) turşu xassəli maddədir:



Fosforit və ya fosfon turşusu rəngsiz, hiqroskopik, asanəriyən ( $t_{\text{er}}=74^{\circ}\text{C}$ ), suda yaxşı həll olan kristal maddədir. Quruluşuna görə mərkəzində  $sp^3$  hibrid vəziyyətində olan fosfor atomu yerləşmiş qeyri-simmetrik tetraedrdir. Bu tetraedrin təpələrindən ikisi hidroksil qrupları, biri oksigen, biri isə hidrogen ilə tutulmuşdur:

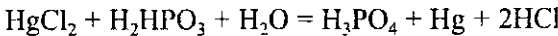
Fosfon turşusundakı hidrogen atomlarından biri fosfor ilə bilavasitə birləşmiş olduğu üçün metal ilə əvəzolunma qabiliyyətinə malik deyil və məhz buna görə də fosfon turşusu ikiəsaslı turşudur. Çox zaman onun formulu  $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$  kimi ifadə olunur. Fosfon turşusu orta qüvvətli turşudur ( $pK_1=2,8$ ;  $pK_2=6,2$ ). Fosfon turşusunun duzları (fosfonatlar)  $\text{P}_2\text{O}_3$  ilə qələvilərin qarşılıqlı təsirindən alınır:



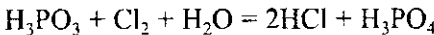
Qələvi metalların və kalsiumun fosfonatları suda yaxşı həll olurlar. Qızdırıldıqda fosfonat turşusu disproporsionlaşır:

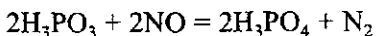


Fosfor (III) törəmələri qüvvətli reduksiyaedicilərdir. Onlar bir sıra az aktiv metalları məhlullarından reduksiya edirlər:

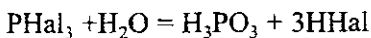


Fosfonat turşusu bir sıra oksidləşdiricilərlə oksidləşir:

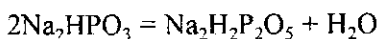




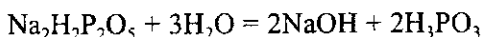
Havanın oksigeni fosfonit turşusu məhlullarını yalnız yod izlərinin iştirakı ilə oksidləşdirir. Bu turşu adətən fosforun trihalogenidlərinin hidrolizi ilə alınır.



Hidrofosfonitlər qızdırıldıqda pirofosfonitlərə (difosfonitlərə) çevrilirlər:



Bu duzlar su ilə qaynadıldıqda hidrolizə uğrayırlar:

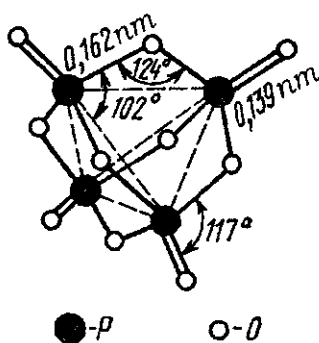
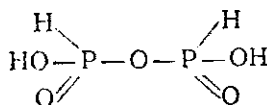


Pirofosfonit turşusu  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$  az davamlı, iki əsaslı turşudur.

Fosfor (III) üçün  $(\text{HPO}_2)_n$  polimetafosfit turşusu da məlumdur.

Fosfor oksidi (V)  $\text{P}_2\text{O}_5$  buxar fazada  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  tərkibinə malikdir.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  molekulları bir-biri ilə oksigen körpüçükləri ilə birləşmiş dörd  $\text{PO}_4$  tetraedrlərindən ibarətdir.

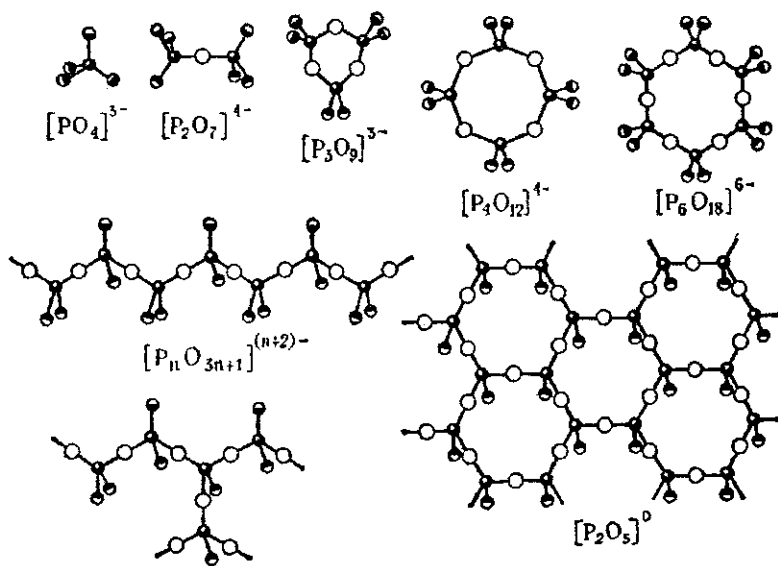
Fosfor oksidi (V) bərk halda bir neçə modifikasiyaya malikdir. (şək. 22.). Bu modifikasiyalar biri-birindən  $\text{PO}_4$  qruplarının yerləşməsi ilə fərqlənirlər. Ağ fosforun yanması zamanı molekullar



Şək.22.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  molekullarının quruluşu

yar kristal qəfəslı uçucu  $P_2O_5$  modifikasiyası əmələ gəlir. Belə molekulyar kristal qəfəsinin düyün nöqtələrində  $P_4O_{10}$  molekulı yər-ləşmiş olur  $\alpha$ - $P_4O_{10}$  ( $t_{sub}=359^\circ C$ ). Fosfor oksidinin bu modifikasiyası buzabənzər, kiçik sıxlığa malik, asanlıqla buxar halına keçən, suda yaxşı həll olan, çox reaksiyayaqabil maddədir.  $\alpha$ - $P_4O_{10}$  uzun müddət ərzində qızdırıldıqda sıx, sonsuz sayda  $PO_4$  tetraedrlərindən ibarət olan polimer şəkilli  $\beta$ - $P_4O_{10}$  modifikasiyası əmələ gəlir. Bu şəklidəyişmə daha yüksək ərimə temperaturuna ( $t_{ar}=580^\circ C$ ) malik olub, kimyəvi cəhətdən nisbətən passivdir. Daha yüksək temperaturlarda altı  $PO_4$  tetraedrinə təşkil olunmuş  $\gamma$ - $P_4O_{10}$  modifikasiyası əmələ gəlir. Bu şəklidəyişmələr arasında olan prinsipial fərq ondan ibarətdir ki, molekulyar quruluşlu fosfor oksidi (V) modifikasiyasında  $P_4O_{10}$  molekulı arasında zəif Van-der-Vaals qüvvələri, polimer modifikasiyalarda isə kovalent kimyəvi əlaqə təsir göstərir.

Fosfor oksidi (V) ağı tozabənzər, olduqca hiqroskopik maddədir. Buna görə də ondan qaz və mayələrin qurudulmasında istifadə olunur.



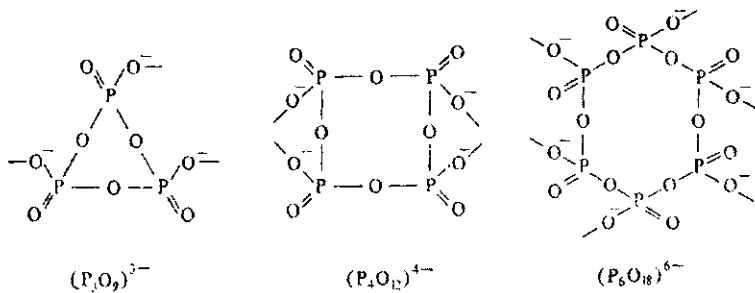
Şək. 23. Oksofosfat (V) ionlarının və  $P_2O_5$  laylı modifikasiyasının quruluşu:

1 - P atomu; 2 - kənar O atomu; 3 - körpü O atomu.

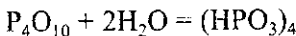
Fosfor oksidi (V) hətta nitrat və sulfat turşularından suyu ayıraraq onları nitrat  $-N_2O_5$  və sulfat  $-SO_3$  anhidridlərinə çevirir.

Fosfor oksidi (V) tetraedrik quruluşa malik olduğundan onun müxtəlif cür oksofosfat törəmələri mövcuddur. Bu onunla əlaqədardır ki,  $PO_4$  tetraedrik quruluş vahidləri digər  $PO_4$  qurumları ilə bir, iki və üç təpəsi ilə birləşə bilər.  $PO_4$  tetraedrik qurumu bir təpəsi ilə qonşu  $PO_4$  qrupu ilə birləşdikdə dimer oksofosfat ionu  $[P_2O_7]^{4-}$ ,  $PO_4$  tetraedri iki təpəsi ilə birləşdikdə açıq və ya qapalı zəncirli ionlar  $[P_3O_9]^{3-}$ ,  $[P_4O_{12}]^{4-}$ ,  $[P_nO_{3n-1}]^{(n+2)-}$ , təpələrin hər üçü ilə birləşmə getdikdə isə şaxələnmiş zəncirli ionlar əmələ gəlir (şək.23).

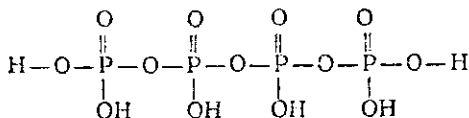
Açıq zəncirli 2-10 fosfor atomlu oksofosfatlar (V) - polifosfat, qapalı zəncirli quruluşlar - metafosfat, sonsuz açıq zəncirli fosfatlar isə polimetafosfatlar adlanır. Aşağıda bir sıra fosfatların quruluş formulları verilmişdir:

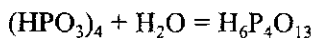


Molekulyar quruluşlu fosfor oksidi (V) suda həll olduqda əvvəlcə tetrametafosfat turşusu əmələ gəlir:

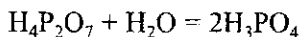
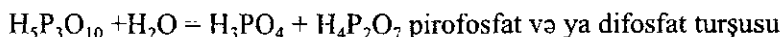
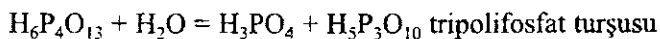


Polimer tetrametafosfat turşusunun sonrakı hidratlaşması tetrapolifosfat turşusunun alınmasına səbəb olur:





Hidratlaşma prosesinin davamı hər mərhələdə ortofosfat turşusu ilə polifosfat turşuları qarışığının əmələ gəlməsi ilə başa çatır:



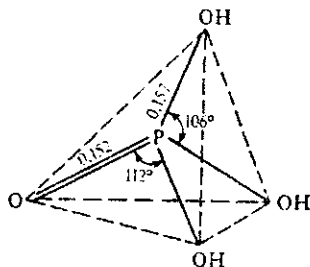
Polimer məfikasiyaların hidratasiyası daha mürəkkəb mexanizm üzrə gedərək digər polifosfat turşularının və son məhsul olaraq ortofosfat turşusunun əmələ gəlməsi ilə başa çatır.

Fosforun ən mühüm birləşmələrindən biri ortofosfat turşusudur. Ortofosfat turşusu rəngsiz, asanəriyən, su ilə bütün nisbətlərdə qarışan kristal maddədir. Bərk halda və ortofosfat turşusunun qatı məhlullarında turşu molekulları arasında və molekula daxili hidrogen əlaqələri təsir göstərir. Ona görə fosfat turşusunun tünd məhlulları özlü mayelərdir.

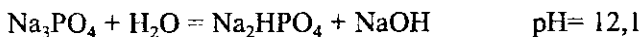
Qatılığı 50 %-dən az olan ortofosfat turşusu məhlullarında hidrogen əlaqəsi turşu molekulları ilə su molekulları arasında meydana gəlir.

Kimyəvi quruluşuna görə  $\text{H}_3\text{PO}_4$  molekulu, üç təpəsi OH qrupları, bir təpəsi oksigen atomu ilə tutulmuş, mərkəzdə isə  $sp^3$  hibrid vəziyyətində fosfor atomu yerləşmiş azacıq gərilmiş vəziyyətdə olan tetraedrdir:

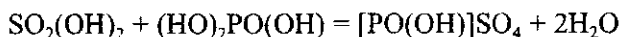
Ortofosfat turşusu sulu məhlullarda orta qüvvəli üçəsaslı turşudur ( $pK_1=2,1$ ;  $pK_2=7,3$ ;  $pK_3=12,5$ ). Fosfat turşusu qələvilərlə qarşılıqlı təsir zamanı üç cür düz bir-, iki- və üç- əvəzli fosfatlar



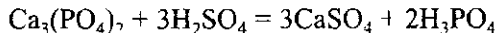
əmələ gətirir.Üçəvəzli ortofosfat duzlarından yalnız qələvi metalların törəmələri suda həll olurlar. Hidro-, dihidrofosfatlar suda daha yaxşı həll olur. Qələvi metalların fosfatları suda hidroliz edirlər:



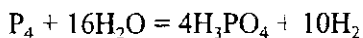
Susuz turş mühitdə ortofosfat turşusu özünü amfoter xassəli maddə kimi aparır. Susuz sulfat turşusu ilə qarşılıqlı təsir zamanı ortofosfat turşusu əsasi xassə göstərir:



Sənaye miqyasında ortofosfat turşusu əsasən fosfor oksidi (V) ilə suyun qarşılıqlı təsirindən və fosforlu xammalın sulfat turşusu ilə parçalanmasından alırlar:

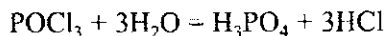


İqtisadi cəhətdən ən əlverişli üsul 700°C temperaturda, katalizator kimi mis yonqarlarının iştirakı ilə fosfor buxarları ilə su buxarının qarşılıqlı təsiri prosesidir:

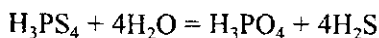
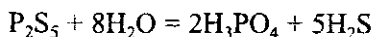


Reaksiya nəticəsində əlavə məhsul kimi alınan hidrogen kimya sənayesinin əsas məhsullarından biri olduğundan, bu proses olduqca səmərəlidir.

Ortofosfat turşusu (+5) oksidləşmə dərəcəli bütün fosfor birləşmələrinin hidroliz proseslərinin son məhsuludur:

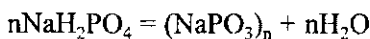
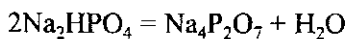




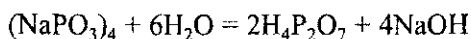


Polifosfat turşularını ortofosfat turşusunda fosfor oksidini (V) həll etməklə alırlar. Göründüyü kimi sistemdə  $P_2O_5$ -in qatılığı artdıqca polifosfat turşularının (şək. 24) miqdarı artmış olur.

Polifosfat turşularının duzlarını hidrofosfatların mülayim şəraitdə qızdırılması nəticəsində alırlar:



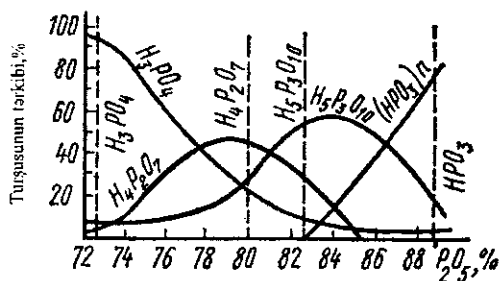
Polifosfat və metafosfat turşuları ortofosfat turşusuna nisbətən daha qüvvətli turşular olduğundan onların duzları nisbətən az hidrolizə uğrayırlar. Onların hidrolizi açıq və ya qapalı zəncirin qırılması ilə müşayət olunur:



Fosfatlar nitratlardan fərqli olaraq oksidləşdirici xassələr göstərmirlər.

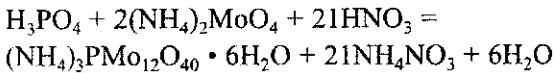
Fosforun turşularını  $AgNO_3$  məhlulu ilə təyin edirlər. Belə ki,  $Ag_3PO_4$  - sarı,  $Ag_4P_2O_7$  və  $AgPO_3$  isə ağ rəngli çöküntülərdir.

Ortofosfat və pirofosfat turşularından fərqli olaraq, trimetafosfat turşusu-  $(HPO_3)_3$  yumurtanın ağını bərkidir. Metafosfat turşusu zülal-

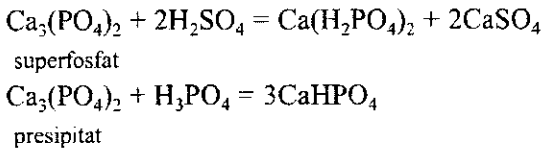


Şək.24.  $H_2O - P_2O_5$  sistemində müxtəlif fosfor turşularının miqdarı

ları çökdürür. Analitik kimyada  $\text{PO}_4^{3-}$  ionunu  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  ilə təyin edirlər:

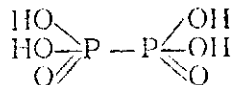


Fosfatların əsas hissəsi gübrə kimi istifadə edilir. Fosforitin sulfat və ortofosfat turşuları ilə parçalanması nəticəsində alınan  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  və  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  superfosfat və presipitat gübrələrinin əsasını təşkil edirlər:

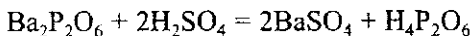


Qarışıq azot-fosfor gübrələrinə ammosfos -  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  və azofoskanı - (ammosfos +  $\text{KNO}_3$ ) misal göstərmək olar.

Fosforun polifosfat turşularına aid olmayan lakin tərkibində bir neçə fosfor atomu saxlayan turşuları məlumdur. Belə turşulara  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  tərkibli hipofosfat turşusunu misal göstərmək olar. Bu turşuda fosforun oksidləşmə dərəcəsi (+4) bərabərdir. Onun quruluş formulunda fosfor atomları bir-biri ilə birbaşa birləşmişdirlər:

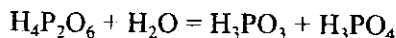


Hipofosfat turşusunu nəm fosforun oksidləşməsi zamanı  $\text{P}_4\text{O}_6$  və  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ilə bərabər və duzlarından almaq olar:



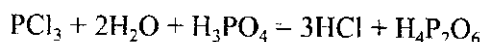
Hipofosfat turşusu  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  orta qüvvəli 4 əsaslı turşudur. Məhluldan

$H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$  şəkilində ( $t_{cr} = 62^\circ C$ ) ayrılır. Su ilə disproporsiya edərək fosfon və fosfat turşularını əmələ gətirir:

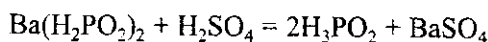


Adi şəraitdə hipofosfat turşusu oksidləşdirici və reduksiyaedici xassələr göstərmir. Yalnız qələvi metalların hipofosfatları suda yaxşı həll olur.

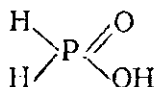
Hipofosfat turşusunun üç əsaslı tautomerini aşağıdakı reaksiya üzrə almaq olar:



Hipofosfit və ya fosfin turşusunda  $H[H_2PO_2]$  ( $H_3PO_2$ ) fosfor ən kiçik müsbət oksidləşmə dərəcəsinə (+1) malik olur. Sərbəst halda bu turşunu yalnız dolaylı üsul ilə duzlarından almaq olar:



Hipofosfit turşusu  $H_3PO_2$  - anhidridi olmayan, suda yaxşı həll olan, bir əsaslı, qüvvətli ( $pK=1,1$ ) turşudur:



Duzları - hipofosfitlər adlanır. Suda yaxşı həll olurlar. Hipofosfit turşusu və onun duzları qüvvətli reduksiyaedicilərdir. Bu işə turşu molekulunda  $P-H$  əlaqəsinin zəifliyi ilə əlaqədardır.

Fosfor turşularını iki yerə bölmək olar:

1. tərkibində  $P-H$  əlaqəsi olmayan  $-H_3PO_4$  ortofosfat,  $H_4P_2O_7$  pirofosfat,  $H_4P_2O_6$  - hipofosfat turşuları.

2. tərkibində  $P - H$  əlaqəsi olan -  $H_2[HPO_3]$  fosfit və ya fosfon,  $H[H_2PO_2]$  hipofosfit və ya fosfin turşuları;

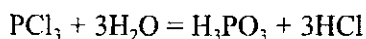
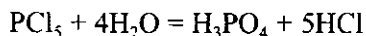
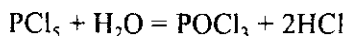


dərəcəsi +3) və hipofosfit ionuna (oksidləşmə dərəcəsi+1) disproporsionlaşır:



Turş mühitdə disproporsionlaşma prosesi çox zəif gedir. Verilmiş sxemə əsaslanaraq ( $E^0 < 0$ ) belə nəticəyə gəlmək olar ki, fosfat turşusu və onun anionları sulu məhlullarda oksidləşdirici xassələr daşıma-malıdırlar.

**Fosforun digər qeyri-metallarla birləşmələri.** Fosfor halogenlərlə tri-  $PHal_3$  və pentahalogenidlər  $PHal_5$  əmələ gətirir. Bütün bu törəmələrdən ən əhəmiyyətləri xlorlu birləşmələrdir. Fosforun halogenidləri bəsit maddələrin bilavasitə qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınır.  $PHal_3$  birləşmələri  $PHal_5$  törəmələrinə nisbətən daha termiki davamlıdırlar. Halogenlərin atom kütləsi artdıqca halogenidlərin davamlılığı azalır. Turşu xassəli maddədir. Su ilə qarşılıqlı təsir zamanı hidrolizə uğrayırlar. Belə ki, fosfor pentaxloridin su ilə reaksiyası nəticəsində əvvəlcə fosfor oksoxlorid  $POCl_3$  sonra isə fosfat turşusu əmələ gəlir:

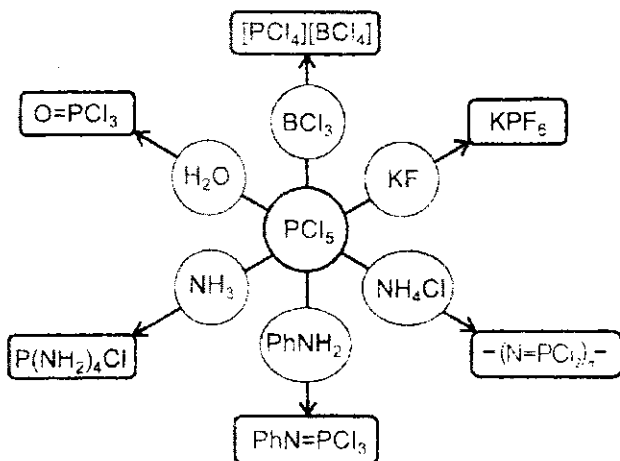


$PHal_5$  tipli birləşmələrdə fosfor atomları  $sp^3d$  hibrid vəziyyətindədirlər. Pentahalogenidlər öz-özünə ionlaşmaya məruz qalırlar:

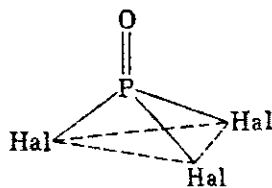


Fosfor pentaxlorid k.ə. 8 bərabər olan həcmə mərkəzləşmiş kubik kristal quruluşudur. Kristal qəfəsinin düyün nöqtələrində tetraedrik

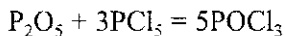
$\text{PCl}_4^+$  və oktaedrik  $\text{PCl}_6^-$  ionları yerləşir. Fosfor pentaxloridinin  $\text{PCl}_5$  kimyəvi sintezdə tətbiqi aşağıdakı sxemdə təqdim olunmuşdur.



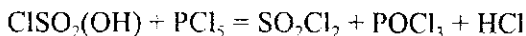
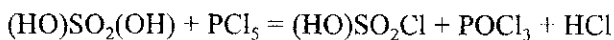
Oksotrihalogenidlər  $\text{POHal}_3$  fosfor (V) törəmələri olub, gərilməmiş tetraedrik quruluşa malikdirlər ( $d_{\text{PO}} = 0,145 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{PF}} = 0,152 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{PCl}} = 0,199 \text{ nm}$ ,  $\angle \text{HalPHal} = 100^\circ$ ):



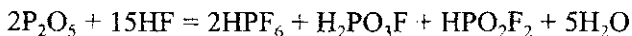
Fosforilxlorid  $\text{POCl}_3$  fosforpentaxloridinin hidrolizi və ya  $\text{P}_2\text{O}_5$  ilə  $\text{PCl}_5$  qarışığının qızdırılması zamanı əmələ gəlir:



Fosfor pentaxloridinin fosfor oksoxloridə çevrilmə meyli müxtəlif sintezlərdə, məsələn xlorosulfon turşusunun, sulfuril xloridinin alınmasında geniş istifadə edilir:



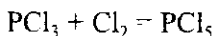
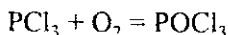
Fosfor oksoflüorid (V)  $\text{POF}_3$  qüvvətli turşular olan flüor fosfatlara uyğun gəlir  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ ,  $\text{HPO}_3\text{F}_2$ :



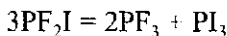
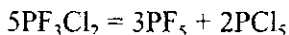
$\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  duzları sulfatlara,  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  duzları isə nitratlara oxşayır.

Fosforun sulfidohalogenidləri də məlumdur -  $\text{PSF}_3$ ,  $\text{PSCl}_3$ ,  $\text{PSBr}_3$ ,  $\text{PSI}_3$ . Quruluşuna görə bu birləşmələr oksohalogenidlərə bənzəyirlər.

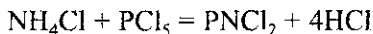
$\text{PHal}_3$  ekzotermiki davamlı maddələrdir. Bərk halda bütün trihalogenidlər molekulyar kristal qəfəsinə malikdirlər.  $\text{PHal}_3$  molekulları mərkəzində  $\text{sp}^3$  hibrid vəziyyətində fosfor atomu olan tetraedrik quruluşludur. Tetraedrin təpələrindən biri fosfor atomunun bölünməmiş elektron cütü ilə tutulmuş olur. Bu səbəbdən də trihalogenidlər donor xassəli maddələr olub, liqand kimi neytral komplekslərin əmələ gəlməsində iştirak edirlər. Oksidləşdiricilərlə qarşılıqlı təsir nəticəsində P (V) törəmələrinə çevrilirlər:



Fosforun eyni zamanda qarışıq halogenidləri də məlumdur. Bu birləşmələr nisbətən az davamlı olduqlarından qızdırıldıqda normal halogenidlərə çevrilirlər:

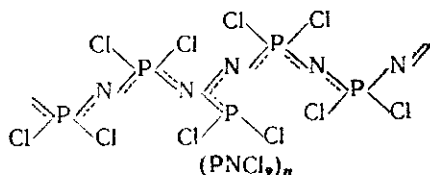
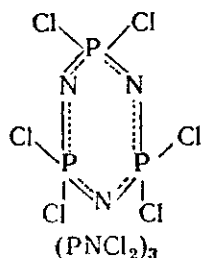


Fosfor pentaxlorid ilə ammonium xloridin təzyiq altında qarşılıqlı təsiri nəticəsində fosfonitrioxlorid əmələ gəlir:

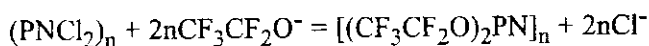


Fosfonitriloxlorid 120-150°C temperatur intervalında trimerləşərək tsiklik birləşmə verir. Artıq 300°C temperaturda qapalı zəncirli bu birləşmə açıq zəncirli ziqzaqvari heteroatomlu polimet əmələ gətirir.

Fosfonitriloxloridin (fosfozen dixlorid) həm trimerində və həm də polimerində fosfor atomları  $sp^3$ , azot atomları isə  $sp^2$  hibrid vəziyyətindədirlər. Fosfor və azotun qoşalaşmamış qalan elektronları delokalaşmış  $\pi_{p-p}$  əlaqəsini əmələ gətirirlər. Fosfonitriloxlorid polimeri suda həll olmur, mexaniki xasələrinə görə zəif vulkanlaşdırılmış kauçuka bənzədiyi üçün onu çox zaman qeyri-üzvi kauçuk adlandırırlar.

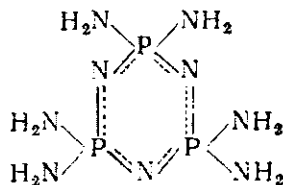


Fosfazen dixloridin trimerində, tetramerində və polimerində xlor atomları asanlıqla daşqa Lyuis əsasları ilə əvəz olunur:



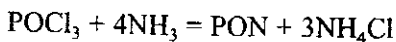
Fosforun (+3) və (+5) oksidləşmə dərəcələrinə uyğun gələn nitridləri PN, P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> məlumdur. Hər iki birləşmədə azot üç kovalentlidir. Hər iki nitrid kimyəvi cəhətdən inert, su, turşu və qələvi təsirinə qarşı davamlıdır.

Eyni zamanda (H<sub>4</sub>PN<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tərkibli fosforun azotlu törəməsi də məlumdur. Bu birləşmə trimetafosfat turşusunun (HPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> analoqudur Hidrogenmetanitridofosfatın quruluşu aşağıdakı sxemdə verilmişdir:



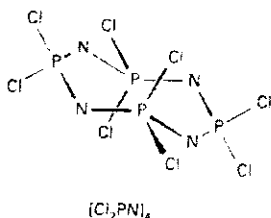
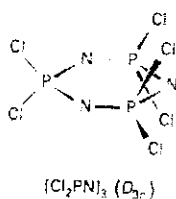
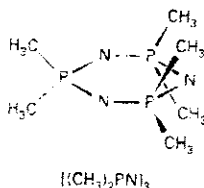
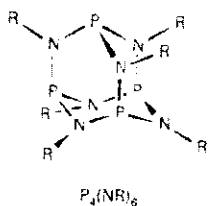
Fosforun oksonitridi PON, fosfor oksoxloridin - POCl<sub>3</sub> ammonolizi zamanı alınır:





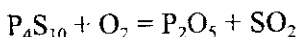
Bu maddə 750°C temperatura qədər davamlı, heç bir adi həlledicidə həll olmayan ağ amorf tozdu.

Fosforun oksigenli birləşmələrinin çoxsaylı analoqları mövcuddur. Bu birləşmələrdə oksigen atomu izolobal NR və ya NH qrupları ilə əvəz olunur. Belə birləşmələrə misal olaraq,  $\text{P}_4\text{O}_6$ -nın analoqu olan  $\text{P}_4(\text{NR})_6$  quruluşunu göstərmək olar. P - N əlaqəsi saxlayan birləşmələrin mühüm xüsusiyyətlərindən biri də odur ki, PN qrupu SiO qrupu ilə izoelektrondur. Tərkibində  $\text{R}_2\text{PN}$  zəncir və həlqələri saxlayan fosfazenlər  $\text{R}_2\text{SiO}$  fraqmentləri saxlayan siloksanlar ilə analoqdurlar.  $[(\text{CH}_3)_2\text{PN}]_3$  və  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$  birləşmələrinin quruluşları aşağıdakı sxemdə verilmişdir. Silikon kauçuklarına uyğun olaraq, polimer fosfazenlər aşağı temperaturlarda plastikliyini itirmir. Bu onunla əlaqədardır ki, PNP fraqmentləri (SiOSi qrupları ilə izoelektron) çox mütəhərrik, molekullar isə spiral quruluşludurlar.

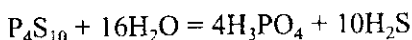


Fosforun azotlu birləşmələrindən olan heksametilfosforamid  $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}$  (HMFA) laborator praktikasındakı aproton həlledici kimi tətbiq olunurdu. Lakin onun konserogen xassələri müəyyən edildikdən sonra onun həlledici funksiyalarından artıq istifadə edilmir.

Maye fosfor özündə asanlıqla kükürdü həll edir. Bu bəsit maddələr arasında kimyəvi reaksiya çox yüksək temperaturalarda baş verir. Fosfor kükürdlə bir sıra binar birləşmələr əmələ gətirir. Bu birləşmələrdən  $P_4S_3$ ,  $P_4S_7$  və  $P_4S_{10}$  nisbətən yaxşı öyrənilmişdir.  $P_4S_{10}$  -nin quruluşu  $P_4O_{10}$  ilə analogidir. Fosforun sulfidləri naftalin ərintisində yenidən kristallaşdırılaraq sarı kristallar şəklində ayrılmışdır. Qızdırıldıqda sulfidlər yanaraq fosfor və kükürd oksidlərini əmələ gətirirlər:



Turşu xassəli maddələr olduqları ndan su ilə hidroliz edərək hidrogen sulfid və fosfor turşularını əmələ gətirirlər:



**Fosforun metallarla birləşmələri.** Qızdırıldıqda fosfor demək olar ki, bütün metallarla reaksiyaya daxil olaraq fosfidlər əmələ gətirirlər. Fəal metallarla fosfor klassik valentlik qanunlarına tabe olan duzabənzər fosfidlər ( $M_3P$ ,  $M_3P_2$ ) əmələ gətirir. p-Metalları və sink yarımqrupu elementləri normal və kompleks fosfidlər əmələ gətirirlər. Bu birləşmələrin çoxu yarımkeçirici xassələrə malikdir. Keçid elementləri ilə fosfor melalabənzər fosfidlər əmələ gətirir ( $MP$ ,  $MP_2$ ,  $M_3P$ ). Kimyəvi cəhətdən az fəal olan bu fosfidlər boz və ya qara rəngli olub, metallıq parıltısına, elektrik keçiriciliyinə malik olurlar.

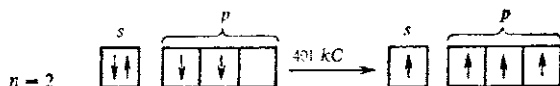
Fosfidləri bəsit maddələrin bilavasitə qarşılıqlı təsirindən, metal oksidləri ilə fosfinin reaksiyasından, fosfatların hidrogenlə reduksiyasından və digər üsullarla alırlar. Bir sıra fosfidlər, xüsusən də kovalent əlaqə üstünlük təşkil edənlər yüksək ərimə temperaturuna ( $AlP - t_{sı} = 2198^{\circ}C$ ;  $GaP - t_{sı} = 1580^{\circ}C$ ) malik olurlar. Qələvi və qələvi torpaq elementlərinin fosfidləri asanlıqla hidroliz edərək fosfin ayırırlar. Bir çox fosfidlər ferromaqnit xassələrə ( $CoP$ ,  $Fe_3P$ ) malikdirlər.



Dövri sistemin IV qrupu öz tərkibinə tipik elementlər olan karbonu, silisiumu, germanium və titan yarımqrupu elementlərini daxil edir. Bu qrupun elementləri xüsusi əhəmiyyət kəsb edirlər. Belə ki, ilk tipik element olan karbon, orqanogen element olaraq, üzvi kimyanın əsasını, canlı aləmin əsas komponentini təşkil edir. Qrupun ikinci tipik elementi silisium qeyri-üzvi aləmin və cansız təbiətin əsas elementidir. Titan yarımqrupunun ilk elementi olan, titan və onun xəlitələri özlərinin bir sıra ekstremal xassələrinə görə xüsusi konstruksiya materiallarının əsasını təşkil edərək, aviasiya, gəmiqayırma və kosmik texnikada geniş tətbiq edilir. Hal-hazırda müasir həyatımızda mühüm yer tutan kompyuter, mikroprosessor və s. əsasını təşkil edən inteqral sxemlər silisium əsasında hazırlanır.

IV qrup elementlərinin müasir elm və texnika üçün belə böyük əhəmiyyəti, onların quruluşunun xüsusiyyətləri, atom orbitalarının elektronlarla dolması və bunun nəticəsi kimi bu elementlərin əmələ gətirdiyi homo- və hetero- atomlu zəncirli birləşmələrinin xüsusi xassələridir.

IV qrup elementlərinin hamısının, onların əsas və ya əlavə yarımqrupda yerləşməsindən asılı olmayaraq, 4 valent elektronu vardır. Bu elektronların sayı mübadilə mexanizmi ilə tetraedrik quruluşa malik birləşmələrdə əlaqələrin yaranması üçün optimaldır. Bundan başqa IV qrup, VIII qrup kimi dövri sisteminin ortasında yerləşir, yəni onu yarı bölgür və bu baxımdan əgər I, II, II, qrup elementləri üçün xarici elektron səviyyəsinin bütün orbitalarında elektron olması üçün 3, 2, 1 elektron çatışmırsa, V, VI, VII qrup elementləri, üçün bu elektronların sayı artıqdır. I, II, III qrup elementləri elektron defisitli, V, VI, VII qrup elementləri isə elektronu çox olanlardır.



## 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/sm <sup>3</sup>	3,51(almaz)	2,33	5,32	5,8	11,34
Bərkliyi, kq/mm <sup>2</sup>	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	-

IVA qrup elementlərinin elektron formulu  $ns^2 np^2$ -dir.  $ns^2 np^2$  valent elektronları həyəcanlanmış vəziyyətdə  $ns^1 np^3$  halına keçirlər ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ).

Bu elementlər üçün xarakter oksidləşmə dərəcəsi (+2) və (+4).  $C \rightarrow Si \rightarrow Ge \rightarrow Pb$  sırasında elementlərin xassələrinin dəyişməsində törəmə dövrilik özünü aydın şəkildə göstərir.

$C \rightarrow Pb$  sırasında davamlı oksidləşmə dərəcələrinin azalması, atomların  $s^2 p^2$  vəziyyətindən  $sp^3$  vəziyyətinə keçmək üçün tələb olunan enerjinin artması ilə izah olunur.

IVA qrup elementlərinin kimyəvi xassələri çox müxtəlif olaraq, tipik qeyri-metal olan karbondan tipik metal olan qurğuşuna qədər dəyişir. Bütün digər elementlərdən fərqli olaraq (hidrogendən başqa  $1s^1$ ), hər hansı bir hibrid vəziyyətində, karbon, bütün valent elektronlarından və orbitallarından istifadə edərək birləşmələr əmələ gətirir. Dörd valentli karbonun bölünməmiş elektron cütü və boş orbitalı yoxdur. Karbonun bu xüsusiyyəti, onun əmələ gətirdiyi bir qat əlaqələrinin davamlılığının əsasını təşkil edir (C-C). Elə bu da karbonun homoatomlu polimer zəncirlərini əmələ gəlmə qabiliyyətini əsaslandırır. Qrupun ikinci tipik elementi olan silisium III dövr elementidir. Onun elektron formulu  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^2 3d^0$ .

Verilmiş elektron formulu silisiumun əlaqələr yaratmasında d-orbitallarının iştirakını izah edir, bu isə silisiumun karbondan fərqli xassələrini müəyyənləşdirir.

Germanium, qalay və qurğuşun tam elektron analoglarıdır. Karbon və silisiumdan fərqli olaraq bu atomların xaricdən əvvəlki təbəqəsində 18 elektron vardır.

IVA qrupunun p-elementlərinin bəzi xassələri 7 saylı cədvəldə verilmişdir.

IVA qrup elementləri təbiətdə qeyri-bərabər paylanmışdır. Belə ki, Yer qabığının əsas hissəsi silisium oksidi (IV) daxil edən silikatlardan ibarətdir. Litosferada silisiumun miqdarı kütlə payı ilə 28%-dir. Karbonun miqdarı 0,48%, Ge -  $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ , Sn -  $8 \cdot 10^{-3}\%$ , Pb -  $1,6 \cdot 10^{-3}\%$  təşkil edir.

Karbon təbiətdə sərbəst, qeyri-üzvi minerallar və üzvi maddələr şəklində rast gəlinir. Silisium üçün 400-dən çox mineral məlumdur. Yaşma, zümrüd, aqat, oniks, apal kimi qiymətli və yarımqiymətli daşlar silisiumun mineralları sırasına daxildir.

Germanium səpələnmiş elementlər sırasına aiddir və demək olar ki, fərdi minerallar əmələ gətirmir. Qalay və qurğuşunun mineralları və xəlitələri hələ qədim zamanlardan məlumdur.



Karbonun nüvəsinin yükü 6, atom kütləsi 12,011-dir. Elektron quruluşu  $1s^2 2s^2 2p^2$  kimidir.

Karbonun iki təbii izotopu mövcuddur:  ${}^{12}_6\text{C}$  (98,89%) və  ${}^{13}_6\text{C}$  (1,11%). Radioaktiv izotopunun yarım parçalanma dövrü  $T_{1/2} = 5570$  ildir. Bu isə yer kürəsinin yaşını təyin etməyi mümkün edir.

**Təbii ehtiyatı:** Yer qabığında karbon, bir sıra elementlərə nisbətən az yayılmışdır (kütlə payı ilə 0,14%). Buna baxmayaraq canlı və cansız təbiətdə onun rolu çox böyükdür. Belə ki canlı orqanizmlərin və bitki toxumalarının əsasını karbon təşkil edir. Canlı orqanizmlərin minilliklər ərzində parçalanması nəticəsində yer kürəsində daş kömür, neft, torf, təbii qaz yataqları yaranıb. Karbon eyni zamanda duzabənzər mineralların tərkibinə daxildir. Bunlar karbonat tipli süxurlardır:  $\text{CaCO}_3$  - mərmər, əhəng daşı,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  - dolomit,  $\text{FeCO}_3$  - siderit və s. Qeyd etmək lazımdır ki, bir sıra karbonatlar üzvi mənşəlidirlər. Məsələn, təbaşir, əhəng daşı mikroskopik balıqçuqlarının çevrilmə, mərcan rifləri isə mikroskopik orqanizmlər olan mərcanların həyat fəaliyyətinin məhsullarıdır. Karbon, karbon qazı şəklində atmosferin və bütün təbii suların tərkibinə daxil olur. Təbiətdə karbon bəsit maddələr şəklində də rast gəlinir. Bunlar karbonun allotropik şəkləyişmələri olan - almaz, qrafit və karbindir.

**Fiziki və kimyəvi xassələri.** Əksər qeyri-üzvi birləşmələrdə karbon oksidləşmə dərəcəsi +4 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{MeCO}_3$  və s.) və +2 ( $\text{CO}$  və metal karbonillərində) bərabər olur. Karbon atomunun həyəcanlanmış vəziyyətində valent elektron quruluşu  $1s^2 2s^1 p_x^1 p_y^1 p_z^1$  olduğundan, yəni bütün hücrələr tək elektronla tutulmuş olduğundan, boş hücrələr və bölünməmiş elektron cütü olmadığından, həm də elektromənilik cədvəlində orta yerdə durduğundan, karbon, çoxlu miqdarda möhkəm kovalent əlaqəli birləşmələr əmələ gətirir. Bu halda karbonun donor-akseptor

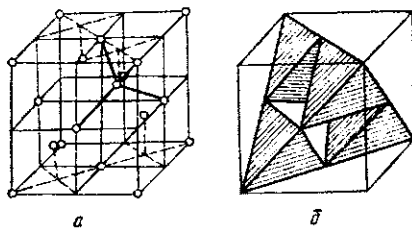
karbon atomunun hibrid vəziyyəti	$\sigma$ -əlaqələrinin fəza quruluşu	birləşmələri
$sp^3$ <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <math>2s</math>    <math>2p</math>  </div>	tetraedrik	almaz, $CH_4$ , $CHCl_4$
$sp^2$ <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> </div>	üçbucaq	qrafit, $C_6H_6$ , $CO_3^{2-}$
$sp$ <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> </div>	xətti	karbin, $CO_2$ , $CS_2$

əlaqəsi yaratmaq üçün heç bir imkanı olmur. Karbon yeganə elementdir ki, koordinasiya ədədi ilə valentliyi eyni olub, dördə bərabərdir. Karbon  $sp^3$  hibrid vəziyyətində fəza quruluşlu tetraedr (4 dənə  $\sigma$  - əlaqə, k.ə. 4),  $sp^2$  vəziyyətində müstəvi üçbucaq (3 dənə  $\sigma$  - , 1 dənə  $\pi$  -əlaqə, k.ə. 3),  $sp$  vəziyyətində xətti (2 dənə  $\sigma$  - və 2 dənə  $\pi$  - əlaqə, k.ə. 2) quruluşa malik olur.

Karbon üçün dördədən yuxarı koordinasiya ədədi xarakter deyil. Bu isə onda d-orbitalının olmaması ilə əlaqədardır. Lakin bəzi karbidlərdə karbonun koordinasiya ədədi 6-ya bərabər olur.

Karbonun əmələ gətirdiyi bəsit maddələr yəni onun allotropik modifikasiyaları olan kubik quruluşlu almaz, iki heksaqonal quruluşlu qrafit və lonsdeylit (meteoritlərdə rast gəlir, hal-hazırda süni üsulla da alınmışdır), karbin - karbonun müxtəlif kristalloqrafik quruluşlu homoatomlu birləşmələridir.

Almaz və qrafitdən fərqli olaraq, karbin əvvəlcə sintetik üsul ilə alınmış, sonra isə təbiətdə çəoit mineralı kimi qrafitin tərkibində müəyyən edilmişdir. Amorf karbon kimi məlum olan qurum, kömür və s. karbonun allotropik



Şək.25. Almazın quruluşu: a - düzgün nöqtələr sistemi; b - tetraedrlərlə.



şəkiləyişmələri sırasına daxil deyil-  
lər. Onlar müxtəlif cür istiqamətlən-  
miş qrafit kristallarından əmələ  
gəlirlər.

Almaz - rəngsiz, şəffaf, işıq şua-  
larını çox yaxşı əks etdirən kristal  
maddədir. Almazın kristal quru-  
luşunda karbon atomları bir-biri ilə  
 $sp^3$  hibrid orbitalalarının vasitəsilə

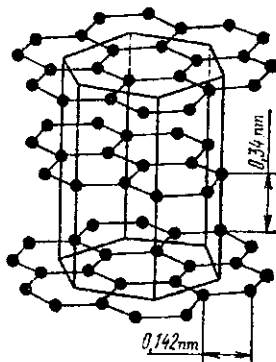
əlaqə yaradırlar. Kubik kristallik quruluşlu almazda hər bir karbon ato-  
munun dörd yaxın qonşusu vardır (k.ə. 4) və onlar arasında məsafə  
0,154 nm bərabərdir. Buna görə də almazı, tərkibində beşinci karbon  
atomu olan tetraedrlərin kombinasiyası kimi təsəvvür etmək olar.

Tetraedrin hər təpəsi, qonşu tetraedrlə ümumidir. Kovalent  
əlaqələrin sonsuz üçölçülü toru, almazın bərkliyini təmin edərək, onun  
mühüm xassələrini - entropiyasının kiçik qiymətini, çətin əriməsini,  
yüksək bərkliyini, elektriki və istisliyi pis keçirməsini, kimyəvi  
inertliyini müəyyən edir. Karbonun hal diaqramı (şək.26) verilmişdir.

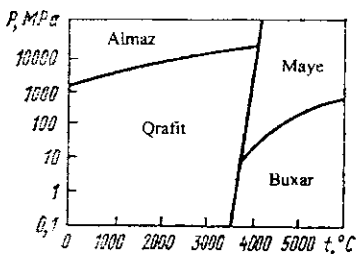
Göründüyü kimi, almaz, karbonun yalnız yüksək təzyiqlərdə stabil  
olan modifikasiyasıdır. Almaz, 3650°C temperaturdan və 1000MPa  
təzyiqdən yüksək olan şəraitdə termodinamik stabilidir. Daha kiçik  
temperatur və təzyiqdə karbonun davamlı olan modifikasiyası qrafit-  
dir. Bu şəraitdə almaz metastabilidir. Lakin adi şəraitdə almazın qrafitə

çevrilməsi kinetik baxımdan mümkün  
deyil. Qrafitin almaza çevrilməsi dəmir,  
nikel, platin katalizatorlarının iştirakı ilə  
3000°C-dən yuxarı temperaturda və  
12500 MPa təzyiqdə aparılır.

Qrafit, karbonun adi şəraitdə davam-  
lı olan allotropik şəkiləyişməsidir. Qra-  
fit qara-boz rəngli, metal parıltısına  
malik, yağlı-yumşaq, kağız üzərində qara  
iz buraxan, istisliyi və elektriki yaxşı keçir-  
rən, heksaqonal quruluşlu bərk maddədir.



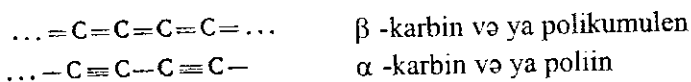
Şək. 27. Qrafitin kristal quruluşu



Şək.26. Karbonun hal diaqramı.

Qrafitdə karbon atomları müstəvi altıbucaqlardan ibarət laylar əmələ gətirir. Müstəvi layda hər bir karbon atomunun ətrafında düzgün üçbucaq şəklində 0,142 nm məsafədə üç qonşu karbon atomu yerləşir. Burada karbon atomları  $sp^2$  hibrid vəziyyətindədir. Qonşu layların karbon atomları arasındakı məsafə isə 0,340 nm bərabərdir. Buna görə də qrafitin sıxlığı almaza nisbətən kiçikdir. Laylarda karbon atomları arasındakı əlaqə metal əlaqəsinə meyilli olan kovalent xarakter daşıyır. Bu isə bütün lay boyu altıbucaqlar daxilində (benzola bənzər) delokallaşmış  $\pi_p$  əlaqəsinin yaranması ilə bağlıdır. Məhz bu səbəbdən də qrafit metallıq parlıtısına, istilik və elektrik keçiriciliyinə malikdir. Karbon atomlarının laylar arası əlaqəsi zəif Van-der-Vaals qüvvələri hesabınadır.

Karbinin  $\alpha$ -forması ilk dəfə 1963-cü ildə V.V.Korşak, A.M.Sladkov, V.İ.Kasatoçkin tərəfindən asetilenin katalitik oksidləşməsi zamanı sintez edilib. Öz təbiətinə görə qara rəngli, kristal quruluşlu toz şəkilli maddədir. Bu birləşmədə karbon atomları  $sp$  hibrid vəziyyətində olub, iki  $\sigma$  - və iki  $\pi$ -əlaqə əmələ gətirir. Karbinin özünün də iki modifikasiyası məlumdur:

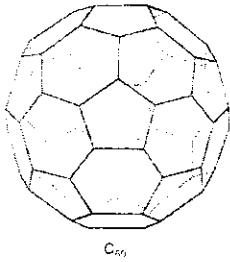


800°C temperaturda karbin qrafitə çevrilir. Müxtəlif hibrid vəziyyətində olan karbon atomları vahid polimer quruluşda birləşərək karbonun bir sıra amorf formalarını əmələ gətirirlər. Bu formalarda almaz, qrafit və karbinin struktur vahidləri nizamsız olaraq bağlanır. Şüşəvari karbon adlanan material buna tipik misal ola bilər.

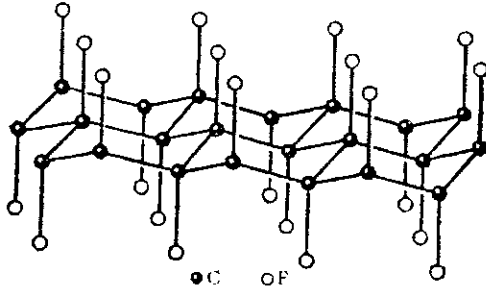
Üzvi maddələrin termiki parçalanması zamanı qara qrafit və ya kömür (toz şəkilli narın qrafit) alınır. Qara qrafitin texniki cəhətdən mühüm növləri koks, ağac kömürü, canlı mənşəli kömür və qurumdur.

Hal-hazırda karbonun fulleren adlanan yeni modifikasiyası alınmışdır.

1980-ci ildə kəşf edilmiş, qeyri-metal klasterlarına aid edilən, molekulyar quruluşlu karbon  $C_{60}$  klasteri futbol topuna bənzər formaya malik idi.



Şək.28. Fulleren



Şək.29. Fltiorid qrafitin CF quruluşu

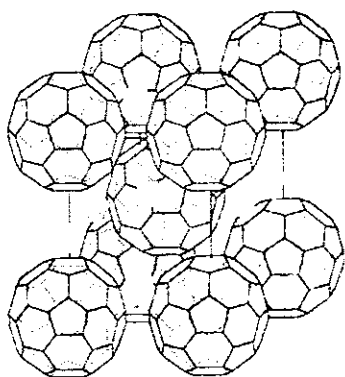
Fulleren molekulları 60-70 karbon atomlarından ibarət sferik quruluşa(şək.28.) malikdirlər. Bu sfera karbon atomlarından ibarət olan 5-6 üzvlü həlqələrdən təşkil olunmuşdur və qaz fazasında ikosədr simmetriyasına malikdir. Fulleren, qrafitin buxarlandarılaraq helium mühitində yüksək təzyiq altında kondensləşdirilməsi nəticəsində alınmışdır.

Fulleren kimyəvi davamlı  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$  molekullarının sferik forması hesabına olduqca bərk maddədir. Fulleren molekullarının quruluşu onların daxili sferasına müxtəlif maddələrin daxil olmasına imkan verir. Elə buna görə də ondan ifrat bərk maddələrin alınmasında istifadə etmək mümkündür. Fulleren zəhərli və radioaktiv maddələrin udulmasında tətbiq edilə bilər.

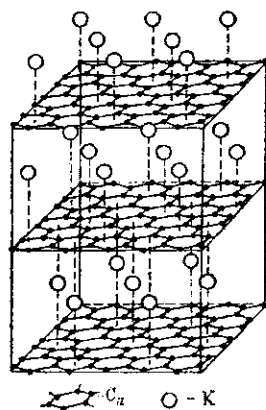
Fullerenlər qələvi metallarla qarşılıqlı təsirdə olaraq, bərk  $K_3C_{60}$  tərkibli birləşmələr əmələ gətirir. Bu birləşmənin quruluşu  $C_{60}$  klasterlərindən təşkil olunmuş səthə mərkəzləşmiş kubik kristal qəfəsidir. Kalium ionları bu quruluşda bir oktaedrik və iki tetraedrik boşluğu (şək.30.) tutur. Aşağı temperaturlarda (18 K) ifrat keçiriciliyə malik olan maddələrdir.

Adi şəraitdə karbon az fəal elementdir. Yüksək temperaturlarda isə o, metal və qeyri-metalların çoxu ilə reaksiyaya daxil olur. Yüksək reduksiyaedicilik xassələrinə malik olan karbon, metallurgiyada geniş tətbiq edilir. Karbonun oksidləşdirici xassələri çox zəifdir.

Almaz, qrafit və karbinin quruluşlarındakı fərq onların kimyəvi xassələrinin müxtəlifliyini müəyyən edir. Məsələn, qrafit üçün  $C_{200}$



Şək.30. Fullerenin kalium ilə əmələ gətirdiyi  $K_3C_{60}$  tərkibli birləşmənin səthə mərkəzləşmiş kristallik quruluşu



Şək.31.  $KC_8$  tərkibli qrafitin quruluşu

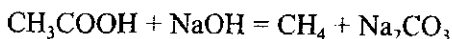
makromolekulyar layının ayrıca radikal kimi reaksiyaya daxil olaraq, kristal quruluşlu birləşmə əmələ gətirməsi xarakterdir. Belə ki, flüor ilə reaksiya zamanı qrafitdəki delokallaşmış  $\pi$  -əlaqəsi qırılaraq, iki elektronlu C-F - əlaqəsi yaranır.

Bu zaman karbon atomu  $sp^2$  hibrid vəziyyətindən  $sp^3$  vəziyyətinə keçir. Qrafit flüoriddə artıq bütün əlaqələr lokallaşmış olduğundan o dielektrikdir. Qrafit flüorid - rəngsiz, şəffaf, kimyəvi cəhətdən inert maddədir. Qatı turşu və qələvilərdə həll olmur. Flüor ilə oksidləşdikdə  $CF_4$  çevrilir. Almaz yüksək temperaturda flüor ilə reaksiyaya girərək birbaşa  $CF_4$  əmələ gətirir. Qələvi metalların (Rb, Cs, K) ərintisi və ya buxarları ilə qrafit qızdırıldıqda qələvi metalların qrafitləri əmələ gəlir. Bu birləşmələrdə heksoqonal  $C_{200}$  torları anion rolunu oynayır.

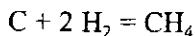
Şəkil 31-də  $KC_8$  tərkibli kalium qrafitinin quruluşu verilmişdir. Bu birləşmələr qırmızı-mis rəngli, yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik olan birləşmələrdir. Onlar havada yanır, su ilə partlayışla reaksiyaya girirlər.

Almaz və qrafit təxminən  $800^\circ C$  temperaturda təmiz oksigendə yanaraq  $CO_2$  əmələ gətirirlər. Karbin almaz və qrafitə nisbətən daha fəaldır. Karbon amorf halda (kömür, qurum) havada asanlıqla yanır. Halogenlərdən yalnız flüor ilə karbon bilavasitə reaksiyaya daxil olur. Yüksək temperaturda karbon, kükürd və azotla reaksiyaya girir.

**Birləşmələri.** Karbonun hidrogenli birləşmələrini üzvi kimya öyrənir. Qeyri-üzvi kimya kursunda bu birləşmələrdən yalnız metan nəzərdən keçirilir. Laboratoriyada metan susuz natrium asetat ilə natrium hidroksidinin qarşılıqlı təsirindən alınır:



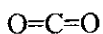
Metanı, həm də elementlərindən almaq olar. Aşağı temperaturalarda reaksiyanın sürəti olduqca kiçikdir, temperatur artdıqca reaksiyanın müvazinəti sağa yönəlmiş olur:



Metanın əsas sənaye mənbəyi təbii qazdır (94%  $\text{CH}_4$ ). Metan rəngsiz, iysiz, dadsız, yanıcı qazdır ( $t_{\text{er}} = -161^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{qay}} = -184^\circ\text{C}$ ).  $0^\circ\text{C}$ -dən aşağı temperaturalarda buz ilə hidrat  $\text{CH}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$  və  $[(\text{CH}_4)_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{46}]$  əmələ gətirir. Bu isə qaz kəmərlərinin qışda tutulmasına səbəb olur. Metanın konversiyasından sənayedə hidrogen alırlar.

Karbonun oksigenlə əmələ gətirdiyi ən sadə birləşmələri sırasına -  $\text{CO}_2$  karbon dioksid (karbon qazı),  $\text{CO}$  karbon monooksid (dəm qazı),  $\text{C}_3\text{O}_2$  trikarbonun dioksidi (karbon suboksid),  $\text{C}_5\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{O}_9$ , tsiklik birləşmələrdən  $\text{C}_{12}\text{O}_{12}$ ,  $(\text{C}_4\text{O}_3)_n$  (bunlara efirlər deyilir) daxildir.

Karbon qazı - üzvi birləşmələrin oksidləşmə proseslərinin yeni tənəffüs, qıçırma və yanmanın, vulkan püskürmələrinin, bir sıra mineral su mənbələrinin və eləcə də əhəng daşı və başqa karbonatlı süxurların közərdilmə proseslərinin məhsuludur. Karbon dioksid ( $\text{CO}_2$ ), rəngsiz, iysiz, azacıq turşməzə dadlı, havadan 1,5 dəfə ağır qazdır. Otaq temperaturunda  $60,6 \cdot 10^5$  Pa təzyiqdə rəngsiz mayeyə çevrilir. Maye  $\text{CO}_2$  soyudulduqda ağ rəngli, quru buz adlanan - bərk maddə əmələ gətirir. Bütün aqreqat hallarında karbon dioksid xətti quruluşlu, dipol momenti olmayan, assosiasiya etməmiş  $\text{CO}_2$  molekullarından ibarətdir. Bu birləşmədə mərkəzi karbon atomu  $sp$  hibrid vəziyyətindədir:



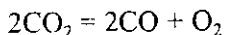
$$d_{CO} = 0,116 \text{ nm}, \mu = 0$$

Karbon dioksidin elektron quruluşu aşağıdakı kimidir:

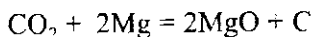
$$(2s_a)^2(2s_b)^2(\sigma_s^{ba\bar{g}})^2(\sigma_x^{ba\bar{g}})^2(\pi_{yz}^{ba\bar{g}})^4(\pi_{yz}^{bo\bar{s}})^4$$

0°C temperaturda 1 litr suda 1,7 litr karbon qazı həll olur. Həll olmuş karbon qazının bir hissəsi su ilə reaksiyaya girərək karbonat turşusu  $H_2CO_3$  əmələ gətirir. Karbon dioksid qələvi məhlullarında asanlıqla həll olur və nəticədə karbon qazının miqdarından asılı olaraq, karbonat və ya hidrokarbonatlar əmələ gətirir. Karbon qazı soda istehsalında, yağın söndürülməsində, mineral suların hazırlanmasında, bir sıra sintezlərin aparılmasında neytral mühit yaratmaq üçün tətbiq edilir. Sənayedə karbon qazını əhəng daşının parçalanmasından, laboratoriyada isə  $CaCO_3$  ilə xlorid və ya sulfat turşularının qarşılıqlı təsirindən Kipp aparatında alırlar.

Karbon dioksid kimyəvi və termiki cəhətdən çox davamlı maddədir. Onun dissosiasiyası 2000°C-dən yüksək temperaturlarda baş verir:



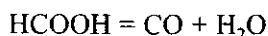
5000°C temperaturda karbon qazı təmamilə parçalanır. Karbon dioksidin parçalanmasına ultrabənövşəyi şüalar və elektrik boşalmaları da müsbət təsir edir. Bu birləşmədə karbonun oksidləşmə dərəcəsi maksimal qiymət almış (+4) olur, ona görə də o, reduksiyacdici ola bilmir, yandırır və  $CO_2$  mühitində yanma prosesləri getmir. Karbon qazı mühitində yalnız oksigenə hərisliyi (qohumluğu) karbona nisbətən daha çox olan atomlardan təşkil olunmuş bəsit maddələr yanır. Məsələn, havada yandırılmış maqnezium lenti karbon qazı mühitində yanmasını davam edir:



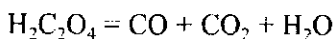
$$\Delta G_{298}^0 = -349,8 \text{ kC}$$

Karbon monooksid CO (dəm qazı) rəngsiz, iysiz, zəhərli qazdır ( $t_{\text{q}} = -205^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{qay}} = -191,5^{\circ}\text{C}$ ). Suda püs, spirtə isə yaxşı həll olur.

Laboratoriyada karbon monooksidi almaq üçün qatı sulfat turşusunun üzərinə damcı-damcı qarışqa turşusu əlavə edirlər. Qatı sulfat turşusu bu reaksiyada özünü su çəkici agent kimi aparır:



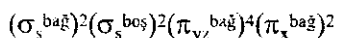
Oksalat turşusunu sulfat turşusu ilə birlikdə qızdırdıqda CO və CO<sub>2</sub> qarışığı alınır:



Karbon monooksidi digər qazlardan ayırmaq üçün, alınmış qaz qarışığı Ba(OH)<sub>2</sub> məhlulundan keçirilir, bu zaman karbon qazı barium hidrokksidlə tam udulur. Sənayedə CO, bərk yanacağın qazofikasiyası ilə alınır.

CO molekulu özünün quruluşu, fiziki və kimyəvi xassələrinə görə azot molekulu ilə çox oxşayır. CO və N<sub>2</sub> molekulları izoelektron olub, eyni molekul kütləsinə, yüksək əlaqə tərtibinə malik, çox davamlı iki-atomlu hissəciklərə aiddirlər. VƏÜ əsasən, karbon və oksigen atomları arasındakı əlaqələrdən ikisi mübadilə mexanizmi üzrə C və O atomlarının 2p elektronlarının cütləşməsi, üçüncü isə donör-akseptor mexanizmi ilə karbonun boş orbitalı və oksigenin 2p elektron cütü hesabına yaranır

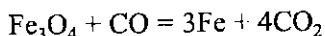
MO üsuluna görə CO molekulu elektron konfigurasiyası aşağıdakı kimidir:



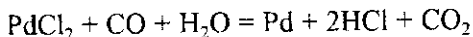
CO molekulu dissosiasiya enerjisi çox böyük olub, 1066 kC/mol bərabərdir. CO molekulu dipol momenti  $\mu = 0,118\text{D}$ .

Adi şəraitdə karbon oksidi (II) kimyəvi cəhətdən inert maddədir. Qızdırıldıqda reduksiyaedici xassələr göstərdiyindən pirometallurgiya-

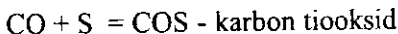
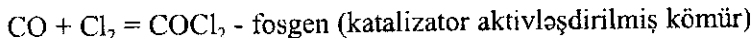
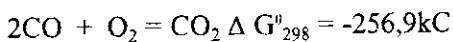
da geniş istifadə edilir. Bu üsul Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Mn, Mo və s. metalların sənaye miqyasında istehsalının əsasını təşkil edir. Metal oksidinin təbiətindən asılı olaraq, reduksiya prosesləri müxtəlif şəraitdə aparılır (300-1500°C). Dömnə prosesində dəmirin alınmasının yekun tənliyi aşağıdakı kimi ifadə olunur:



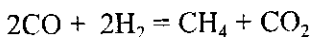
Otaq temperaturunda karbon oksidi (II) bir sıra nəcib metalları reduksiya edərək, onları duzlarının sulu məhlullarından çökdürür:



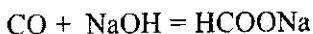
Karbon monooksid bir sıra qeyri-metallarla ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , S) reaksiyaya girir:



Nikel katalizatorunun iştirakı ilə 300°C temperaturda karbon monooksid hidrogenlə reaksiyaya daxil olaraq metan əmələ gətirir:



Başqa şəraitdə, 300°C temperaturda,  $250,5 \cdot 10^5$  Pa təzyiqdə, ZnO katalizatorunun iştirakı ilə həmin maddələrin qarşılıqlı təsiri nəticəsində metanol alınır. Karbon monoksidin maraqlı birləşmələrindən biri də, onun NaOH ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınan natrium formiatdır (200°C,  $15,2 \cdot 10^5$ Pa):





Reaksiya nəticəsində alınmış natrium formiat düzunda karbonun oksidləşmə dərəcəsi CO molekulunda olduğu kimi +2-dir. Yəni formal olaraq, burada karbon monooksidin turşu funksiyaları özünü göstərir.

Karbonun C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> oksidini malon turşusunun susuzlaşdırılmasından alırlar:



C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> rəngsiz, boğucu qazdır. Xətti quruluşlu C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> molekulunda karbon atomları sp hibrid vəziyyətindədir:

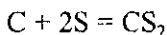


Qızdırıldıqda və ya uzun müddət saxlandıqda C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> polimerləşərək (C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> qırmızı rəngli polimerini əmələ gətirir. Polimerləşmə ilə yanaşı yüksək temperaturlarda disproporsionlaşma reaksiyası da gedir:

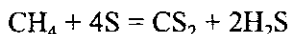


Aralıq məhsul kimi, bu reaksiya nəticəsində C<sub>3</sub> ikiatomlu molekuları da əmələ gəlir və bunlar sonradan qrafitə kondensləşirlər.

**Sulfidləri:** Karbon qızdırıldıqda kükürdlə birləşərək karbon sulfid əmələ gətirir:



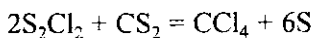
Alınmış qaz fazasını sürətlə soyutduqda CS<sub>2</sub> alınır. Onu həm də aşağıdakı reaksiya üzrə metan ilə kükürdün qarşılıqlı təsirdən almaq olar:



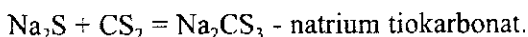
CS<sub>2</sub> mayedir, 46°C temperaturda qaynayır, -108°C temperaturda isə əriyir. Təmiz CS<sub>2</sub> zəif xoşə gələn iyi vardır. Hava ilə tez oksidləşir,

asan alovlanır, zəhərlidir. Karbon sulfidlə ehtiyptlı davranmaq tələb olunur. 0, 25°C temperaturda termodinamiki davamsızdır ( $\Delta G^0_{298} = 64 \text{ kC/mol}$ ).

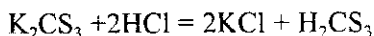
$\text{CS}_2$  əsasən  $\text{CCl}_4$  almaqda istifadə edilir:



$\text{CS}_2$  metalların sulfidlərilə tiokarbonat turşusunun duzlarını verir. Məsələn:



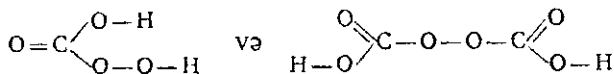
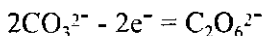
Tiokarbonatlar sarı kristallik maddələrdir. Turşularla tiokarbonat turşusu əmələ gətirirlər. Məsələn:



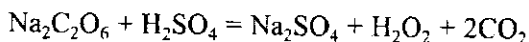
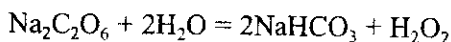
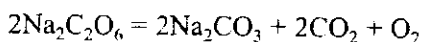
Tiokarbonat turşusu  $\text{H}_2\text{CS}_3$  - karbonat turşusuna nisbətən davamlıdır.

Karbonat turşusunun törəmələri kimi peroksokarbonat turşusunun  $\text{H}_2\text{CO}_4$  və diperoksokarbonat turşusunun  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$  duzları məlumdur. Bu duzlar peroksokarbonatlar adlanır. Sərbəst halda məlum olmayan bu turşuların tərkibində mütləq perokso - zəncirlər mövcud olur:

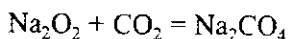
Peroksokarbonatlar, qatı karbonat məhlullarının elektrolizi nəticəsində alırlar:



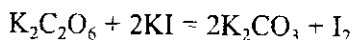
Bu birləşmələr davamsız birləşmələr olduğundan qızdırıldıqda və turşuların təsirindən parçalanır, suda isə hidrolizə uğrayırlar:



Peroksomonokarbonat turşusu üçün həm turş və həm də orta duzlar məlumdur:



Bu birləşmələrin hamısı qüvvətli oksidləşdiricilərdir:

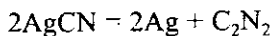


Karbonun halogenlərlə  $\text{CHal}_4$  birləşmələri məlumdur ki, bunlardan ancaq elementlərindən alınə bilən karbonflüoriddir  $\text{CF}_4$ . Karbon halogenidlərinin hamısı qaz halında maddələrdir. Bunlardan ən çox tətbiq edilən  $\text{CF}_4$  və  $\text{CCl}_4$ .

$\text{CF}_4$   $-184^\circ\text{C}$  temperaturda əriyən və  $-128^\circ\text{C}$  temperaturda qaynayan qazdır, olduqca inertdir. Ondən ( $\text{CF}_4$  və  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) soyuducularda freon (işçi) maddə kimi istifadə edirlər. Freonlar aşağı qaynama temperaturuna və yüksək buxarlanma istiliyinə malik olan, zərərsiz, korroziya yaratmayan maddələr olmalıdır. Bu sayılan xassələri  $\text{CF}_4$  və  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  tamamilə ödəyir.

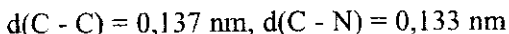
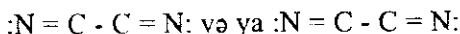
$\text{CCl}_4$  yanmayan mayedir,  $77^\circ\text{C}$  temperaturda qaynayır,  $-23^\circ\text{C}$  temperaturda əriyir. Həllədicisi kimi geniş tətbiq edilir.

**Karbonun azotlu birləşmələri.** Disian -  $C_2N_2$  elementlərindən elektrik qövsündə alınır. Onu həm də asanlıqla aşağıdakı reaksiyalarla alırlar:

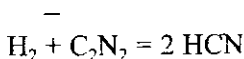


Disian oksigendə yandırıldıqda təxminən  $4500^\circ C$  istilik ayrılır.

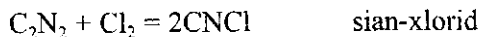
$C_2N_2$   $-28^\circ C$  temperaturda əriyən və  $-21^\circ C$  temperaturda qaynayan, zəhərli qazdır. Oluqca fəaldır. Disianın quruluşu xəttidir:



Kimyəvi xassələrinə görə halogenlərə çox oxşayırlar:

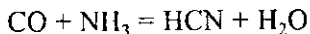


KCN -kalium sianid, KCNO kalium-sianat

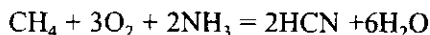


Hidrogen sianidi (sianid turşusu) sənayedə katalitik reaksiyalarla alırlar.

Karbon monooksid və ammoniyakdan hidrogen sianidin alınma prosesi  $600^\circ C$  temperaturda  $GeO_2$  katalizatorunun iştirakı ilə aparılır:

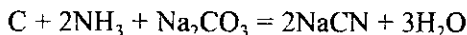
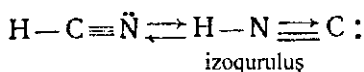
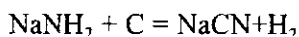


Metandan sianid turşusunun alınma prosesi 1000°C temperaturda platin katalizətorunun iştirakı ilə gedir:



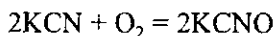
Sianid turşusu uçucu, -13°C temperaturda əriyən, +26°C temperaturda qaynayan mayedir. Badam iyi verən güclü zəhərdir; sulu məhlulu zəif turşudur ( $K = 2,1 \cdot 10^{-9}$ ). Güclü polyar molekuludur. Tautamer müvazinətdə olan iki növ molekul əmələ gətirir:

Otaq temperaturunda müvazinət sola yönəlir. Sianid turşusunun duzlarını aşağıdakı kimi alırlar:

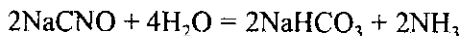


Sianid turşusunun duzları güclü hidrolizə uğrayırlar.

Hidrogen sianid və sianidlər C(+2) -nin törəmələri olduqlarından asanlıqla oksidləşərək oksigen və kükürd birləşdirə bilirlər. Açıq havada saxlanıldıqda sianidlər sianatlara çevrilirlər:

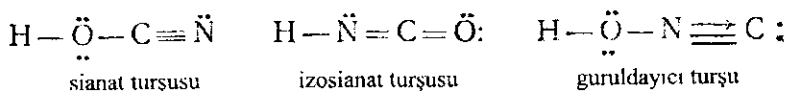


Qələvi metalların və ammoniumun sianatları suda yaxşı həll olaraq, parçalanırlar:



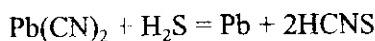
Sərbəst sianat turşusu uçucu, davamsız maddədir ( $t_{\text{qay}} = 25^\circ\text{C}$ ). Məhlulları qüvvətli turşulardır ( $pK = 3,53$ ). Hidrogen sianata uyğun üç quruluş formulu mövcuddur:

Bunlardan birinci sianat turşusu və ikinci izosianat turşusu tautomer izomerlərdir. Üçüncü quruluş forması HONC guruldayıcı turşu adlanır və öz tərkibinə üçkovalentli karbon və dördkovalentli azot atomlarını daxil edir. Bu turşu davamsız maddə olub, yalnız məhlulda mövcud olur. Onun duzları fulmanitlər adlanır. Fulmanitlər partlayıcı



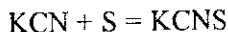
maddələrdir, detonator kimi tətbiq edirlər.

HCNS - susuz rodanid turşusunu hidrogen sulfid axınında qurğuşun sianidi qızdırmaqla alırlar:

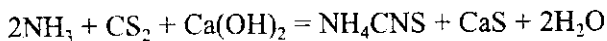


HCNS - rəngsiz, yağabənzər, asan uçucu, kəskin iyli mayedir. Suda yaxşı həll olur, qüvvətli turşudur ( $K_1 = 0,14$ ). Ona görə də qələvi metalların rodanidləri hidroliz etmirlər.

Qələvi metalların sianidləri kükürdlə rodanid turşusunun duzlarını əmələ gətirir:



Avtoklavlarda  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  iştirakı ilə  $\text{CS}_2$  və  $\text{NH}_3$  məhlulları qızdırdıqda ammonium-rodanid alınır:



Rodanid turşusu və onun törəmələri üçün aşağıdakı iki quruluş xarakterdir:

Bu quruluşlarda atomların kovalentliyi eynidir və quruluşlar biribirindən yalnız atomların yeri ilə fərqlənirlər. Birinci quruluşa müvafiq olan birləşmələr tiosianitlər, ikinci quruluşa uyğun olan törəmələr isə izotiosionitlər adlanır.

Sian ilə analoq olan tiosian və rodan kalium rodanid ilə yodun



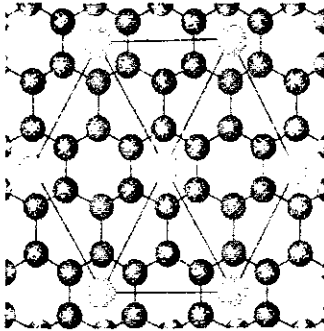
a) metanidlər, formal olaraq tərkibində  $C^{4-}$  ionu saxlayan karbidlər  $Be_2C$ ,  $Al_4C_3$  kimi karbidlər ion və kovalent tipli karbidlər arasında aralıq yer tuturlar.

b) dikarbidlər və asetilenidlər,  $C_2^{2-}$  ionu saxlayan karbidlər

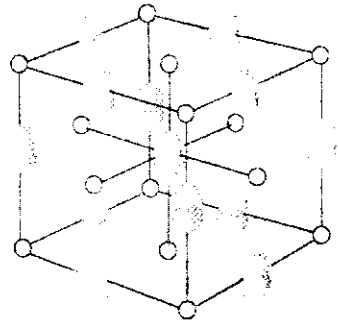
Bu növ karbidləri əsasən I, II qrup elementləri və lantanoidlər əmələ gətirirlər. Bikarbidlərdə karbon atomları arasındakı əlaqə çox qısamdır ( $CaC_2$ -də 0,119 nm). Bu isə karbon atomları arasında üçqat əlaqənin mövcud olması ilə izah edilir. Bir sıra asetilenidlərin quruluşu, NaCl quruluşuna bənzəyir (şək.34.), lakin burada sferik  $Cl^-$  ionları əvəzinə uzunsov  $C_2^{2-}$  ionları yerləşir ki, bu da tetraqonal simmetriyanın meydana çıxmasına səbəb olur.

c) qrafitidlər,  $KC_8$  (şək.33.).

Qrafitidləri IA qrup elementləri əmələ gətirir. Bu birləşmələr qrafit ilə qələvi metal buxarları və ya onların ammoniyakdakı məhlulları arasındakı qarşılıqlı təsir nəticəsində alınır. Lehimlənmiş ampulada  $300^\circ C$  temperaturda qrafit ilə qələvi metalın buxarları aramda gedən



Şək.33.  $KC_8$  -də kalium atomları laylar arasında simmetrik olaraq yerləşir.



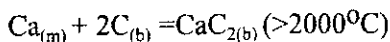
Şək.34. Kalsium karbidin quruluşu.



kimyəvi reaksiya nəticəsində müxtəlif nisbətdə metal: karbon saxlayan ( $KC_8$ ;  $KC_{16}$ ) qrafitidlər almaq mümkündür. Qrafitidlərdə qələvi metal ionları qrafit layları arasında müəyyən qanunauyğunluqla yerləşirlər

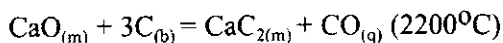
Aşağıda bir sıra karbid və asetilenidlərin alınma üsulları verilmişdir.

- Yüksək temperaturda elementlərin birbaşa qarşılıqlı təsiri:



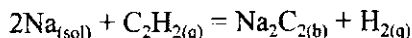
Yuxarıda qeyd edildiyi kimi qrafit ilə qələvi metalların qarşılıqlı təsiri nisbətən aşağı temperaturlarda baş verir. Bu onunla əlaqədardır ki, qrafitidlərin əmələ gəlməsi prosesi zamanı yəni qələvi metal atomlarının qrafit layları arasına daxil olduqda, karbon - karbon əlaqələrinin qırılması baş verir.

- Yüksək temperaturda metal oksidi ilə karbonun qarşılıqlı təsiri:



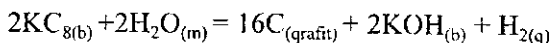
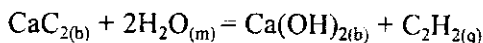
Bu üsul ilə elektroqövs sobalarında təmizlənməmiş kalsium kabit alınır. Karbon bu prosesdə həm reduksiyaedici və həm də karbid almaq üçün karbon mənbəyi rolunu oynayır.

- Qələvi metalların ammoniyakda məhlulu (sol) ilə asetilenin qarşılıqlı təsir reaksiyaları:



Reaksiya yumşaq şəraitdə gedir və bu zaman karbon - karbon əlaqəsi heç bir dəyişikliyə məruz qalmır. Asetilen zəif Brensted turşusu olduğundan bu reaksiyaya aktiv metal ilə zəif turşu arasında hidrogenin ayrılması ilə gedən oksidləşmə-reduksiya kimi baxmaq olar.

İon təbəhəli karbidlər asanlıqla hidrolizə uğrayırlar:



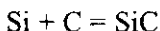
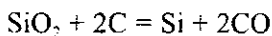
2. Metala bənzər karbidlər (daxil olma karbidləri) NbC, TaC, HfC, MoC, TiC<sub>(0,6-1)</sub>, VC<sub>(0,53-1)</sub>.

Binar tərkibli metalabənzər karbidləri əsasən d-elementləri əmələ gətirir. Onların quruluşu metalın oktaedrik boşluqlarında karbon atomları saxlayan quruluşa uyğun gəlir. Bu səbəbdən də bir çox hallarda onlar daxilolma karbidləri adlandırılır və ona görə də belə bir təsəvvür oyanır ki, bu maddələr həqiqi kimyəvi birləşmələrə aid deyillər. Əslində isə metalabənzər karbidlərin davamlılığı, yüksək bərkliyə, ərimə temperaturuna və bir sıra digər xassələrə malik olması onlarda qüvvətli metal- karbon əlaqəsinin mövcudluğuna dəlalət edir ( NbC, TaC, HfC müvafiq olaraq 3500, 3900 və 3890°C temperaturda əriyirlər). Bu karbidlərin böyük hissəsi sənayedə öz tətbiq sahəsini tapmışdır. Məsələn WC kəsici və cilalayıcı alətlərin, yüksək təzyiqlər üçün nəzərdə tutulmuş avadanlığın hazırlanmasında geniş tətbiq edilir. Sementit Fe<sub>3</sub>C çuğun və poladın əsas tərkib hissəsidir.

3. Kovalent karbidlər SiC, B<sub>4</sub>C. Bu qrup karbidlərdə kimyəvi əlaqə təmiz kovalent xarakterə malikdir, çünki B və Si karbonun dövrü sistem qonşularıdır. Kovalent karbidlər yarımkeçiricidirlər.

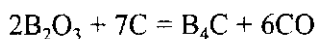
Silisyum karbidi SiC - karborund, və bor karbidi B<sub>4</sub>C tipik qeyri-üzvi polimerlər sırasına daxildirlər. Karborund, elektrik sobalarında 2000-2500°C temperaturda qum və koks qarışığından alınır.

Reaksiya iki mərhələdə gedir.

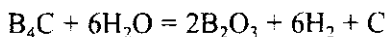


Texniki silisium karbid tünd rəngli olur. Bu da onun tərkibində Fe, Al, Mg və bir sıra başqa qarışıqların olması ilə əlaqədardır. Təmiz halda SiC şəffaf kristal maddədir. Silisium karbidin almaz və grafit kimi iki kristalloqrafik modifikasiyası mövcuddur - kubik və heksoqonal. Termiki və kimyəvi cəhətdən karborund çox davamlı maddədir. Elementlərinə yalnız 2300°C-dən yuxarı temperaturlarda parçalanır. Turşulardan o, ancaq HF + HNO<sub>3</sub> qarışığında həll olur. Qələvilərlə əridildikdə silikatlar və CO<sub>2</sub> əmələ gətirir.

Bor karbidi karborund ilə analoji olaraq elektrik sobalarında yüksək temperaturlarda alınır:



Bor karbidi kristallarının quruluş vahidləri [B<sub>12</sub>] ikosaedrləri və [C<sub>3</sub>] qruplarından təşkil olunub. Bu birləşmə çətin əriyən (2360°C), bərkliyinə görə almaza yaxın, adi şəraitdə kimyəvi cəhətdən inert maddədir. Turşu, qələvi və oksidləşdiricilərlə reaksiyaya daxil olmadığı halda, 900°C-yə qədər ifrat qızdırılmış su buxarı bor karbidini parçalayır:



**Tətbiqi:** Karbonun əsas təbii birləşmələri - daş kömür, neft və təbii qaz, cəmiyyətin həyat və fəaliyyəti üçün əvəzedilməz məhsul olan yanacaqlardır. Qrafit, şüşə qrafit elektroliz sənayesində elektrodların, metallurgiyada (tigellər) putalar hazırlanmasında, nüvə reaktorlarında neytronların yavaşıcısı və s. bu kimi sahələrdə geniş tətbiq edilir. Qrafit liflərdən raket və təyyarə hissələrinin hazırlanmasında, kompozisiya materialları kimi rezin məmulatlarına əlavə, ağardıcı rolunda istifadə edilir.

Almazdan qazma işlərində, bərk materialların emalı üçün müxtəlif alətlərin hazırlanmasında istifadə edilir. Karbonun radioaktiv izotopu arxeoloji saat kimi tətbiq edilir. Karbon qazından yanğınlı mübarizədə, çidik cövhərindən (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) - gübrə kimi (45,5%) istifadə edilir.

Sianidlər suxurlardan qızıl almaqda, üzvi sintezdə, qalvanik örtüklər hazırlamaq üçün tətbiq edilir.  $\text{CaC}_2$  - asetilen almaq üçün əsas mənbədir.

$\text{SiC}$  (karborund) - silit sterjinlərin (sobalarda), abraziv və yarımkeçiricilərin hazırlamasında özünün tətbiq sahəsini tapmışdır.  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{HfC}$  tipli karbidlərdən oda davamlı məmulatlar,  $\text{WC}$  və  $\text{MoC}$  tipli karbidlər isə metalkəsici alətlərin hazırlanmasında geniş istifadə edilir.



Dövrü sistemin IV qrup elementidir. Nüvəsinin yükü 14 atom kütləsi 28-dir. Elektron formulu  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  kimidir. Karbonun tip analoqu olan silisiumun baş kvant ədədi  $n=3$  olduğundan onun atom radiusu karbona nisbətən böyük, ionlaşma potensialı, nisbi elektromənfililiyi isə daha kiçikdir. Radiusun böyüməsi ilə əlaqədar olaraq, homoatomlu zəncirlərdə atomlar arası əlaqələr zəifləyir, elektrik keçiriciliyi artır və qadağan olunmuş zona daralmış olur.

Silisium kimyasının karbondan əsaslı fərqlinin mahiyyəti onda d-orbitallarının əlaqə əmələ gətirmədə iştirakıdır. Silisiumun valent imkanları karbondan çoxdur (karbonun kovalentliyi 4, silisiumun maksimal nəzəri kovalentliyi isə 9 bərabərdir). Silisium üçün xarakter koordinasiya ədədi 4, hibrid vəziyyəti isə  $sp^3$ . Onun üçün  $sp^2$ - və  $sp$ -hibrid vəziyyətlərindəki birləşmələr az davamlıdır. Praktikada silisiumun  $sp^3 d^2$  hibrid vəziyyətinə uyğun gələn birləşmələri də mövcuddur. Silisium birləşmələrində  $\pi$ -əlaqəsi onun boş d-orbitalları və qonşu atomun (azot, oksigen, flüor, xlor) bölünməmiş elektron cütü hesabına yaranır. Ona görə də silisium birləşmələrindəki bu tipli əlaqələr, karbona nisbətən daha davamlıdır.

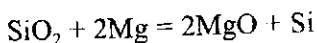
Birləşmələrində silisium +4, 0, və -4 (+2 az xarakterdir) oksidləşmə dərəcəsi göstərir.

Silisiumu 1823-cü ildə İsveç kimyaçısı Yens Yakob Berselius kəşf etmişdir. Silix - latınca (kremeis) çaxmaq daşı deməkdir.

**Təbiətdə yayılması:** Öz miqdarına görə silisium Yer kürəsində ikinci (oksigendən sonra) element olub, kütlə payı ilə 27,6%-ni təşkil edir. Üç stabil izotopu vardır:  $^{28}\text{Si}$  (92,27%),  $^{29}\text{Si}$  (4,68%),  $^{30}\text{Si}$  (3,05%). Silisium sərbəst halda rast gəlmir. O, silikat və alümosilikat minerallarının tərkibinə daxil olaraq, Yer qabığının əsas hissəsini təşkil edir.  $\text{SiO}_2$  qum, dağ billuru (təbii kristalların bəziləri 10 tonlarla olur), infuzor torpağı - kizelqur, qranitin tərkibində və s. rast gəlir.

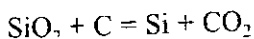
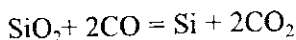
Qranit - çöl şpatı, slyuda və s.  $\text{SiO}_2$  ilə konqlameratlar şəklində də yayılmışdır.

**Alınması.** Laboratoriyada silisiumu  $\text{SiO}_2$  maqneziumla reduksiya edərək alırlar:

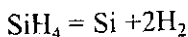
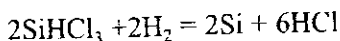
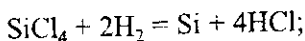


Bu reaksiyanın başlanması üçün qarışığa Mg lentini yandıraraq daxil edirlər və reaksiya ekzotermik olduğu üçün sonradan qarışıq közərir və reaksiya başa çatır. MgO ayırmaq üçün qarışığı xlorid turşusunda həll edir və maqnezium oksidini suda yaxşı həll olan xlorid duzu şəklində məhlula keçirirlər.

Sənayedə isə silisiumu almaq üçün reduksiya edici kimi koks və ya dəm qazından istifadə edirlər, proses  $1900^\circ\text{C}$  temperaturda, 95-98% çıxımla gedir:



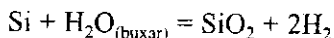
Bunun üçün çox vaxt  $\text{SiO}_2$  əvəzinə ferrosilisium götürürlər (dəmir filizlərini - dəmir oksidi və  $\text{SiO}_2$ -nin qarışığını əritdikdə ferrosilisium ərintisi alınır). Yarımqeçirici təmizlikli Si almaq üçün yüksək təmizlikli  $\text{SiCl}_4$  və ya  $\text{SiHCl}_3$  hidrogenlə reduksiya edirlər və ya silanı parçalayırlar



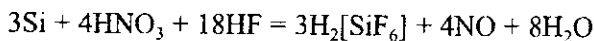
Silisiyumun tam təmizlənmə prosesini, ərintidən onun mono-kristalını çəməklə (Çoxral üsulu) aparırlar.

**Xassələri.** Silisiyum, kubik sinqoniyada kristallaşır. Onun almaza bənzər - normal şəraitdə termodinamiki cəhətdən davamlı, parlaq boz rəngli yüksək bərkliyə malik, lakin kövrək ( $1423^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 2,33\text{q/sm}^3$ ,  $\Delta E = 1,210\text{ eV}$ ) və kiçik kubik kristallardan təşkil olunmuş amorf allotropik modifikasiyaları vardır. Silisiyumun heksaqonal modifikasiyası davamsız olduğundan praktiki əhəmiyyət kəsb etmir. Yüksək təzyiq altında silisiyumun metalabənzər şəkildəyişməsi də alınmışdır. Silisiyumun xarakterik oksidləşmə dərəcəsi (+4) bərabərdir. Valent halında keçid enerjisi 402 kC/mol-dur.

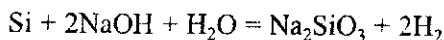
Silisiyum bir sıra xassələri ilə bora oxşayır (dövri sistemdə dioqonal oxşarlığı). Hər iki element (Si və B) sərbəst halda qeyri metaldırlar. Yüksək temperturda silisiyum oksigenlə birləşərək SiO və SiO<sub>2</sub> əmələ gətirir. Silisiyum ancaq yüksək temperaturda su ilə reaksiya girir.



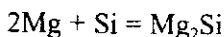
Karbon kimi silisiyum da bir sıra metalları birləşmələrindən sıxışdırıb çıxarır. HF və onun HNO<sub>3</sub> ilə qarışığından başqa, turşuların heç biri silisiyuma təsir etmir. Turşu qarışığı silisiyumla kompleks birləşmə əmələ gətirir.



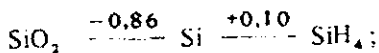
Si qələvilərdən hidrogeni sıxışdırıb çıxarır:



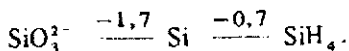
Silisiyum oksidləşdirici kimi bir sıra metallarla reaksiyaya girərək silisidlər əmələ gətirir:



turş mühit  
pH=0



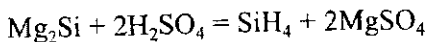
qələvi mühit  
pH=14



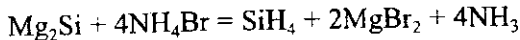
Silisium turş və qələvi mühitdə termodinamiki nöqtəyi-nəzərdən davamsızdır. Ona görə də o,  $\text{SiO}_2$  və  $\text{SiH}_4$  əmələ gətirməklə disproporsionlaşmalıdır ( $E^0, V$ ).

Əslində isə  $\text{SiO}_2$  həll olmadığından, turş mühitdə silisiumun səthində əmələ gələn oksid örtüyü onu passivləşdirir. Qələvi mühitdə isə hidrogenin ayrılması ilə gedən reaksiya nəticəsində  $\text{SiO}_3^{2-}$  ionları əmələ gəlir. Beləliklə silisium üçün disproporsionlaşma reaksiyaları əlverişli deyil. Sulu məhlullarda silisium karbona nisbətən daha qüvvətli reduksiyaedicidir. Oksidləşmə dərəcəsi +2 olan silisium birləşmələri çox qüvvətli reduksiyaedicilər olduğundan, sulu məhlullarda mövcud ola bilmir və elə bu səbəbdən də Si(IV) birləşmələri praktiki olaraq oksidləşdirici xassələrə malik deyillər.

**Birləşmələri.** Silisiumun hidrogenli birləşmələri olan silanları, boranlar kimi dolayı yolla alırlar:

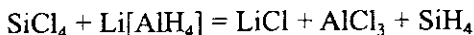


Reaksiya zamanı  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  ( $n=1-6$ ) kimi ümumi formula malik olan qarışıq silanlar alınır və burada  $\text{SiH}_4$  payına cəmi 25% düşür. Daha böyük çıxım maye ammoniyak mühitində maqnezium silisid ilə ammonium bromidin qarşılıqlı təsirindən alınır:

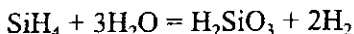


Silanı həm də efir mühitində litium alümohidrid ilə silisium tetraxloridin aşağıdakı reaksiya üzrə qarşılıqlı təsirindən almaq olur:





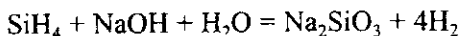
Silanlar asan uçucu, zəhərli maddələrdir, havada öz-özünə alışırlar. Silanlar fəal maddələrdir, karbohidrognlardan fərqli olaraq otaq temperaturunda su ilə reaksiyaya daxil olurlar:



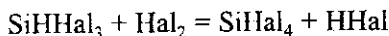
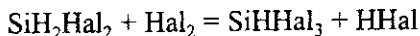
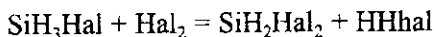
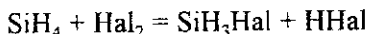
Ümumi şəkildə tənlik belə ifadə olunur:



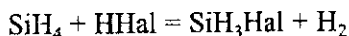
Qələvi mühitdə sü ilə reaksiya daha tez gedir:



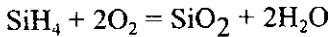
Silanlar halogenlərlə partlayışla reaksiyaya daxil olaraq  $\text{SiHal}_4$  tipli birləşmələr əmələ gətirirlər. Bu reaksiya zamanı tetrahalogenidlərdən başqa silanın başqa halogenli törəmələri də əmələ gəlir:



Silan hidrogen halogenidlərlə də reaksiyaya daxil olaraq halogenli törəmələr əmələ gətirir:



Silanlar havada asanlıqla oksidləşirlər:

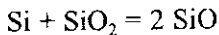


Onlar eyni zamanda  $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$ -yə,  $\text{Fe}(+3)$  törəmələrini isə  $\text{Fe}(+2)$  -yə qədər reduksiya edirlər.

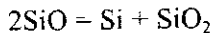
Silisiyum üçün bir sıra bərk polisilen ( $\text{SiH}_2$ )<sub>n</sub> və polisilinlər ( $\text{SiH}$ )<sub>n</sub> də məlumdur. Bu birləşmələr davamsız olub, yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malikdirlər.

Si oksigenlə SiO (otaq temperaturunda, metastabildir) və SiO<sub>2</sub> kimi oksidlər verir.

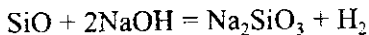
SiO silisiyum monooksid (silisiyum oksid II) çox yüksək temperaturda silisiyumun oksigenlə birləşməsi zamanı əmələ gəlir və "müvazinəti" sürətlə dondurduqda alınır. Silisiyum oksidini (II), karbon və silisiyum ilə SiO<sub>2</sub> -nin qarşılıqlı təsirindən yəni reduksiyasından (1350-1500°C) almaq olar:



Alınmış SiO tədricən soyudulduqda, o, disproporsiya edir:



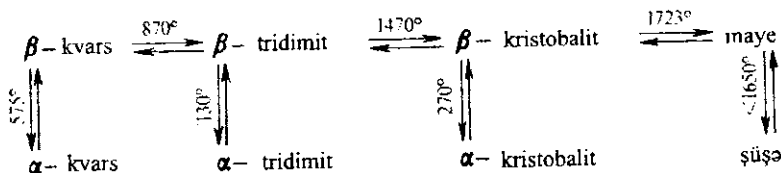
SiO - sarı-qəhvəyi rəngli, bərk maddədir, elektrik cərəyanını keçirmədiyindən yüksək keyfiyyətli izolə materialıdır. Bir sıra hallarda sarı pigment kimi tətbiq edilir. SiO reduksiyaedici xassələrə malik olduğundan havanın oksigeni ilə oksidləşir, qələvi məhlullarında həll olaraq, hidrogen ayırır:



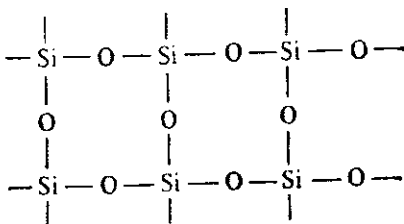
Rentgenstruktur tədqiqatları nəticəsində sübut olunub ki, SiO polimer quruluşa malik olub, tərkibində Si-Si əlaqələri saxlayır.

SiO<sub>2</sub> silisiyum dioksid və ya silisiyum oksidi (IV), silisiyumun yüksək temperaturda qızdırdıqda oksigenlə qarşılıqlı təsirindən əmələ gəlir.

SiO<sub>2</sub> – 101 kPa təzyiq altında aşağıdakı kimi şəkildəyişmələrə uğrayır:

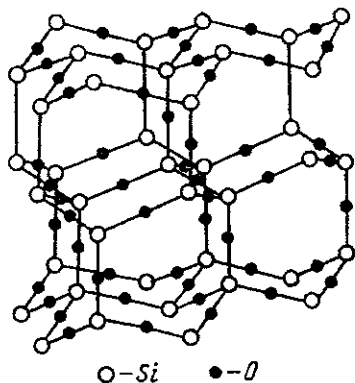


Onun adi şəkildəyişməsi  $\alpha$  - SiO<sub>2</sub>-dir, quruluşu silisium atomu və onun ətrafında 4 oksigen atomu ilə əhatə olunmuş silisium oksigen tetraedrlərindən ibarətdir:



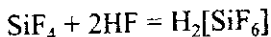
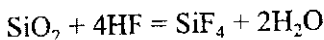
Onlar (tetraedrlər) ümumi təpələrlə (tillərlə yox) birləşərək, olduqca müxtəlif silikat strukturları yaradırlar:

SiO<sub>2</sub> əritisini soyutduqda onun şüşəvari forması olan ərimiş kvars və ya kvars şüşə alınır. Yüksək təmizlikli kvarsı, SiCl<sub>4</sub> yüksək temperaturda oksidləşdirməklə və ya qaz fazasında H<sub>2</sub>O ilə SiO<sub>2</sub> hissəciklərini əritməklə alırlar.

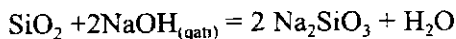


Şək.35.  $\beta$ -tridimitin kristallik quruluşu

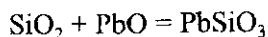
SiO<sub>2</sub> - orta q temperaturunda suda həll olmur. 100°C yüksək temperaturda və təzyiq altında suda həll olma prosesi gedir. Bundan süni kvars kristallarını (hidrotermal üsulu) almaq məqsədi ilə istifadə edirlər. Turşulardan ancaq HF silisium oksidini həll edir:



Silisium dioksid qələvilərlə otaq temperaturunda tədricən, qızdırdıqda isə sürətlə reaksiyaya girir:

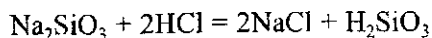


Alınan silikatın formulu müxtəlif olur.  $\text{SiO}_2$ -ni qələvilərlə və metal oksidlərlə əritdikdə müvafiq metalların metasilikat duzları alınır.



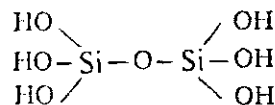
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  və  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  həll olan şüşə, onların qatı sulu məhlulu isə maye şüşə adlanır. Bunlar kolloid məhlullardır.

$\text{SiO}_2$  suda həll olmadığından silikat turşusu dolayı üsul ilə alınır:



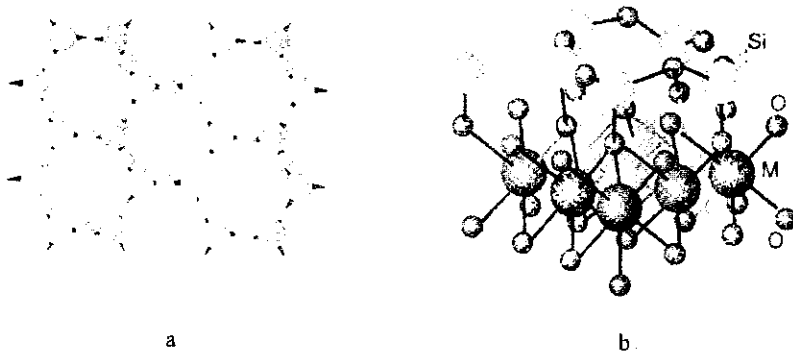
Alınmış turşu  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ümumi formuluna malikdir və şəraitdən asılı olaraq  $x$  və  $y$  müxtəlif qiymətlər ala bilər:  $x=1, y=1$   $\text{H}_2\text{SiO}_3$  - metasilikat  $x=1, y=2$   $\text{H}_4\text{SiO}_4$  - ortosilikat,  $x>1$  olduqda isə polisilikat turşuları. Bu turşuları sərbəst halda almaq mümkün olmamışdır. Silikat turşuları duzlarının yəni silikatların fiz-kimyəvi üsullarla tətqiqi nəticəsində onların tərkibi müəyyən edilmişdir. Orto-silikat turşusunun iki molekulinin kondensləşmə məhsulu olan  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  -də silisium atomları oksigen körpüsü ilə birləşir, buna adı silikat turşusu deyirlər.

Ortosilikat turşusunun politurşulara çevrilməsi zamanı kolloid məhlullar - zollar alınır. Onlar isə öz növbəsində gələ və yaxud tərkibində böyük miqdar su saxlayan həcmli çöküntüyə çevrilir. Alınmış polisilikat turşularının tərkibi ilkin maddələrdən və prosesin aparılma şəraitindən asılı olur. Polisilikat turşularının ehmalca susuzlaşdırılması nəticəsində adsorbent kimi geniş tətbiq edilən, yüksək dispersiyə malik olan silikagel  $\text{SiO}_2$  almaq olur.



Silikatlarda bəzi Si atomları Al atomları ilə əvəz edildikdə, adi silikatlara nisbətən daha rəngarəng çoxsaylı quruluşlar əmələ gəlir. Belə alümosilikatlar cansız aləmin mineral sərvətlərini müəyyən edir. Qeyd edildiyi kimi -  $Al_2O_3$  -də  $Al^{3+}$  ionları oktaedrik və tetraedrik boşluqlarda yerləşir. Alümosilikatlarda da analogi olaraq, alüminium silisiumu tetraedrik pozisiyada əvəz edə bilər, silisium qruplaşmalarının xaricində oktaedrik əhatədə mövcud olur və tək-tək hallarda başqa koordinasiya ədədlərinə malik olur. Bu birləşmələrdə Al(III) atomları Si(IV) atomlarını əvəz etdiyindən karkasın ümumi mənfəi yükü bir vahid artır. Buna görə də silisiumu əvəz etmiş hər Al atomuna əlavə olaraq,  $H^+$ ,  $Na^+$  və ya  $1/2Ca^{2+}$  kationu tələb olunur. Bu əlavə kation, alümosilikat materiallarının xassələrinə əsaslı təsir göstərir. Alümosilikatları bir neçə qrupa bölmək olar:

a) Laylı alümosilikatlar. Müxtəlif mühüm minerallar, tərkibində eyni zamanda Li, Mg, Fe saxlayan laylı alümosilikatların formalarıdır. Bunlara misal olaraq, gilləri, talkı, slyudanı misal göstərmək olar. Aşağıda 36 sayılı şəkidə bir sıra laylı alümosilikatların quruluşu göstərilmişdir.



Şək.36.  $SiO_4$  tetraedrlərinin torabənzər quruluşu:

a) üstədən görünüş; b) yandan görünüş

Hər silisium atomu üzərində oksigen yerləşən  $\text{SiO}_4$  tetraedrlərindən ibarət torun yuxarıdan görünüşü verilmişdir (a); Si/O laylarının  $\text{MO}_6$  oktaedrlərindən ibarət olan tor ilə bağlanmasıdan əmələ gəlmiş torun yandan görünüşü (b). Göstərilən quruluş xrizolit ( $M=\text{Mg}$ ) mineralına aiddir.  $M=\text{Al}^{3+}$  olduqda (kaolinit mineralı) hər Al atomu aşağıdan OH qrupu ilə əvəz olunmuş olur.

Sadə alümosilikatlar sırasına (tərkibində başqa atom saxlamayan) sənayedə çin gili kimi məlum olan kaoliniti  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$  göstərmək olar. Elektrostatik cəhətdən neytral olan laylar bir-biri ilə zəif hidrogen əlaqələri ilə bağlanır, mineral asanlıqla qopur və laylar arasında suyu hopdurur.

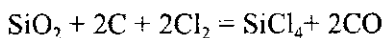
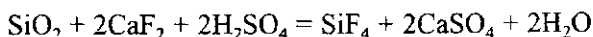
Slyudalara aid olan muskovit mineralı  $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$  yüklü laylara malik olur. Bu isə Al(III) atomlarının Si(IV) atomlarını əvəz etməsi ilə əlaqədardır. Burada mənfəi yük  $\text{K}^+$  ionu hesabına kompensasiya olunur. Elektrostatik qarşılıqlı təsir hesabına muskovit digər minerallara nisbətən (məsələn, talk) çox da yumşaq deyil. Lakin onun layları asanlıqla qopmağa qabildirlər.

b) Karkas alümosilikatlar. Üçölçülü alümosilikat karkasından təşkil olunmuş bir çox minerallar məlumdur. Bu minerallar sinfinə süxürəmələgətirən mineralların və qranitin tərkibinə daxil olan çöl şpatlarını göstərmək olar. Çöl şpatının alümosilikat karkası bütün təpələri ilə birləşmiş  $\text{SiO}_4$  və ya  $\text{AlO}_4$  tetraedrlərindən qurulmuşdur. Əmələ gəlmiş üçölçülü torun boşluqlarını  $\text{K}^+$  və  $\text{Ba}^{2+}$  ionları tutur.  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  - ortoqlaz və  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  - albiti bunlara misal göstərmək olar.

c) Molekulyar ələklər. Boşluqları molekulyar ölçülü olub, açıq quruluşlu kristallik alümosilikatlar - molekulyar ələklər adlandırılır. Geniş tətbiq sahəsinə malik olan bu materialların adsorbsiya etdiyi molekulların ölçüsü boşluqların ölçülərindən mütləq kiçik olur. Buna görə də onlardan müxtəlif ölçülü molekulların bölünməsi üçün istifadə edilir. Molekulyar ələklərin bir sinfi olan seolitlər, tərkibindəki boşluq və tunnəllərdə kation kimi Ia və IIA qrup elementləri saxlayan karkas

qurulmuş alümosilikatlardır. Seolitlər molekulyar ələk funksiyalarından başqa, onları əhatə edən məhlulda kation mübadiləsi proseslərinin də iştirakçısı ola bilirlər. Boşluqlar kristal quruluşu ilə müəyyən edilir, ona görə də müəyyən ölçülərə və nizamlanma dərəcəsinə malik olurlar. Seolitlərdən eyni zamanda müəyyən qurulmuş birləşmələr almaq məqsədi ilə katalizator kimi istifadə edirlər.

**Silisiyumun digər qeyri-metallar ilə birləşmələri.** Silisiyum halogenlərlə asan reaksiya girərək  $\text{SiHal}_4$  - tipli birləşmələr əmələ gətirir, bunlardan praktiki əhəmiyyətli olanlar  $\text{SiF}_4$  və  $\text{SiCl}_4$ -dir. Onları aşağıda göstəriləndiyi kimi alırlar:

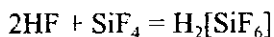


$\text{SiF}_4$  - qazdır,  $-77^\circ\text{C}$  temperaturda qaynayır,  $-94^\circ\text{C}$  temperaturda əriyir.  $\text{SiCl}_4$  mayedir,  $57^\circ\text{C}$  temperaturda qaynayır,  $-68^\circ\text{C}$  temperaturda əriyir,  $\text{SiHal}_4$   $\text{sp}^3$ -hibridləşməsi hesabına yaranan tetraedrik qurulmuş birləşmələrdir. Bunlar Lyuis turşularıdır, donor elektron cütləri ilə adduktlar əmələ gətirirlər.

Silisiyumun halagenidləri sürətlə hidrolizə uğrayırlar:

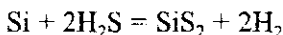
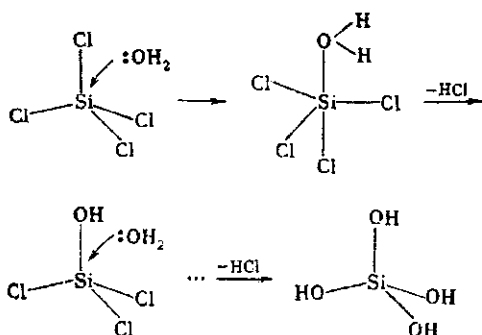


$\text{SiF}_4$  - hidrolizi kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir:

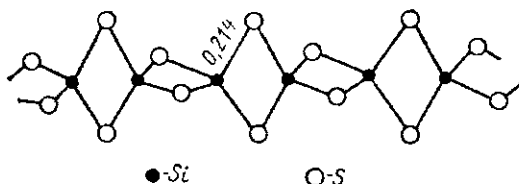


Heksaflüorosilikat turşusu suda davamlıdır, qüvvətli turşudur. O, HF turşusundan fərqli olaraq kvarsə və şüşəyə təsir etmir.

Silisium ilə kükürdü qızdırdıqda  $\text{SiS}_2$  - silisium disulfid alınır, bərk maddədir, otaq temperaturunda hidroliz edir. Bu birləşmə eyni zamanda  $1300^\circ\text{C}$  temperaturda havasız mühitdə silisium ilə  $\text{H}_2\text{S}$  qarşılıqlı təsirindən də almaq olar:



Silisium disulfid polimer quruluşu maddədir və burada silisium atomu  $\text{sp}^3$  hibrid vəziyyətindədir.



Şək.37.  $\text{SiS}_2$  -nin kristal quruluşu

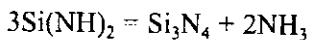
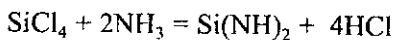
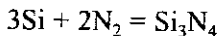
$\text{Si}-\text{S}$  əlaqəsinin  $\text{Si}-\text{O}$  əlaqəsinə nisbətən az davamlılığı və  $\text{SiS}_2$  ilə  $\text{SiO}_2$ -nin quruluşlarının fərqli olması silisium disulfidin, silisium oksidinə (II) nisbətən daha reaksiyaya qabil olmasını müəyyən edir. Bu birləşmə suda hidroliz edərək, silisium dioksid və hidrogen sulfid əmələ gətirir.

Silisiumun  $\text{SiS}$  tərkibli monosulfidi də məlumdur. Bu birləşmə silisium disulfidin vakuumda,  $900^\circ\text{C}$  temperaturda reduksiyası ilə alınır. Silisium monosulfid aşağıdakı tənlik üzrə hidrolizə uğrayır:



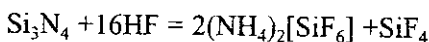
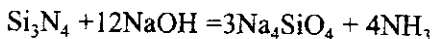
Silisium nitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $1300^\circ\text{C}$  -dən yuxarı temperaturda komponentlərin qarşılıqlı təsirindən və ya  $\text{NH}_3$  ilə  $\text{SiCl}_4$  reaksiyasından əmələ gəlir:





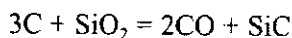
$\text{Si}_3\text{N}_4$  - üç ölçülü polimer quruluşa malik, bərk, kimyəvi cəhətdən davamlı maddədir.

Silisiyum nitrid oksigen, hidrogen və su buxarı ilə ancaq  $1000^\circ\text{C}$  -dən yuxarı temperaturlarda reaksiyaya daxil olur. Turşu və qələvi məhlullarında həll olmadığı halda, NaOH ərintisi və qaynar qatı flüorid turşusu HF ilə reaksiyaya daxil olur.

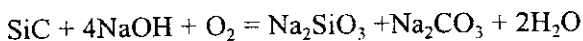
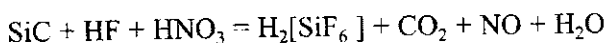


Silisiyum fosforla iki növ fosfid əmələ gətirir - SiP silisiyum monofosfid və  $\text{SiP}_2$  silisiyum difosfid. Kimyəvi davamlı olan bu maddələr komponentlərin birbaşa qarşılıqlı təsirindən alınır. Silisiyumun analoji tərkibli arsenidləri də məlumdur.

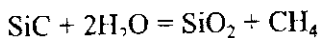
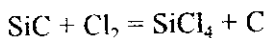
SiC silisiyum karbid (karborund) elektrik - sobalarında  $2300^\circ\text{C}$  temperaturda alınır:



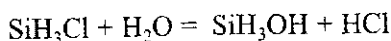
SiC - bərk, çətin əriyən karbon və silisiyum kimi kubik və hekzagonal quruluşda kristallaşan iki modifikasiyaya malikdir. Təmiz halda almaza bənzər kaborund, sərtliyinə görə almazdan geri qalır, dielektrikdir. Lakin az miqdarda qarışıqlar olduqda, o, p-keçiriciliyinə malik olan yarımkeçirici xassələr əldə edir ( $\Delta E=1,5-3,5$  eV). Çətin əriyən maddə olan, karborund ( $t_{\text{er}}=2830^\circ\text{C}$ ), kimyəvi cəhətdən çox davamlıdır. Bu birləşmə qızdırıldıqda yalnız HF +  $\text{HNO}_3$  qarışığında və oksidləşdiricilərin iştirakı ilə qələvi ərintilərində parçalanır:



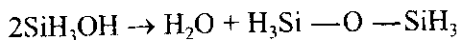
600°C -dən yüksək temperaturda karborund  $\text{Cl}_2$  və 1800°C temperaturda isə su buxarı ilə reaksiyaya daxil olur.



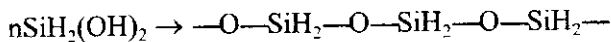
Silisium, üzvi birləşmələrlə silisium üzvi birləşmələr əmələ gətirir. Metanolun analoqu olan silanol, monoxlorsilanın hidrolizi nəticəsində alınır:



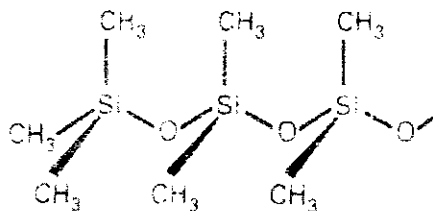
Bu birləşmənin kondensasiya məhsulunda silisium atomları arasında oksolaqələr mövcuddur:



Dihalogensilanların hidrolizi nəticəsində alının və ikiatomlu spirtlərin analoqu olan  $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$ , polikondensləşmə reaksiyasına daxil olaraq polisiloksanlar əmələ gətirir:



Bu birləşmələrdə hidrogen atomları karbohidrogen radikalları ilə əvəz edildikdə alınan birləşmələr silikonlar adlanır. Tipik siloksan polimeri olan quyruq alkil qruplu polidimetilsiloksanın quruluşu aşağıdakı sxemdə verilmişdir.



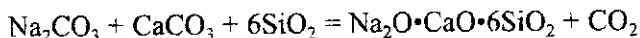
Bu polimerlərin xassələri mütəhərrik, yüksək qaynama temperaturuna malik maye tipli polimerlərdən ali plastik polimerlərə qədər dəyişir. Ali polisiloksan polimerləri pis hava şəraitinə, kimyəvi təsirə qarşı davamlı olan elastik izolə materialları kimi istifadə olunur. Bu polimerlərin maraqlı xüsusiyyətlərindən biri də aşağı şüşələmə temperaturuna malik olmalarıdır. Bunun səbəbi - Si - O - Si - zəncirlərinin elastikliyi. Bu polimerlərin digər mühüm xüsusiyyəti bioloji cəhətdən uyğunlaşma qabiliyyətidir və bu isə onların insan üçün implantant materialı kimi tətbiqini mümkün edir.

Silisiyum da yaxın qonşuları olan karbon və bor kimi metallarla binar tərkibli ( $MgSi$ ,  $FeSi$ ,  $CrSi$ ,  $Mn_5Si_3$  və s.) silisidlər əmələ gətirir. Silisidlər bərk, çətin əriyən, elektriki yaxşı keçirən adi oksidləşmə dərəcəsi qanununa tabe olmayan maddələrdir. Bəzi silisidlər tərkiblərində izolə edilmiş Si atomları saxlayırlar. Belə ki, poladın əsas tərkib hissələrindən biri olan ferrosilid  $Fe_3Si$  səthə mərkəzləşmiş kristal qəfəsinə malikdir və bu quruluşda dəmir atomlarının bir hissəsi silisiyum atomları ilə əvəz olunmuşdur.  $K_4Si_4$  tipli silisidin tərkibinə tetraedrik quruluşlu klaster tipli  $[Si_4]^{4-}$  ( $P_4$ -lə izoelektron olan) anionları daxil olur. f-Metallarının çoxu  $MSi_2$  ümumi formullu silisidlər əmələ gətirir.

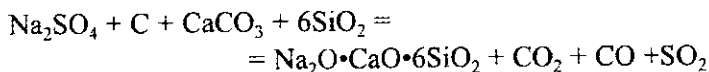
**Tətbiqi:** Təmiz Si yarımkeçirici kimi geniş tətbiq edilir. Polada 20,4% Si qatıldıqda, onun maqnit nüfuzluğu artır ki, bundan da dinamо və transformator poladı kimi istifadə edilir. 15-17% Si olan polad turşuya davamlıdır. Ferrosilisiyumlu poladı oksigensiz-

ləşdirməkdə tətbiq edirlər. Bu zaman  $\text{SiO}_2$  alınır və şlakla atılır. Çox təmiz silisium integral sxemlərdə ( $1\text{sm}^2$  silisium lövhəsində on minlərlə tranzitor, müqavimat yerləşir) istifadə edilir.

Kvars  $1200^\circ\text{C}$  temperaturda davamlı olmaqla ultra bənövşəyi şüaları buraxır. İstidən genişlənmə əmsali çox kiçik olduğu üçün, közərdilmiş kvars suya salındıqda belə çatlamır. Kvarsdan volokon optikasında, xüsusi təmizlikli maddələri almaq üçün müxtəlif qurğularda istifadə edirlər. Kristallik kvardsda pyezelektrik xassəsi olduğundan, o, ultrasəs vibrator cihazlarında və tezlik etalonu kimi tətbiq edilir. Adi şüşə ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ ) belə alınır:



(sodadan alınma üsulu)



(sulfatdan alınma üsulu)

Şüşələrə rəng verici aşqarlar kimi  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - yaşıl,  $\text{CoO}$ - göy,  $\text{MnO}_2$  - qırmızı və s. istifadə edirlər. Şüşələr müxtəlif məqsədlər üçün geniş şəkildə işlədilir. Şüşədəki  $\text{CaO}$ -nu qismən  $\text{BaO}$  və  $\text{SiO}_2$ -ni ilə  $\text{B}_2\text{O}_3$ -lə əvəz etdikdə kimyəvi davamlı şüşə alınır. Çətin əriyən pireks şüşələrində  $\text{SiO}_2$  və  $\text{B}_2\text{O}_3$  miqdarı yüksək olur. Şüşə və kvars səpdən hazırlanan parçalar möhkəmliyini və elastikliyi  $1000^\circ\text{C}$  temperaturda belə saxlayır. Silikatlardan saxsı qab, sement, kərpiç, oda davamlı maddələr, farfor və s. hazırlanmasında geniş istifadə edirlər.

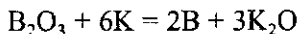
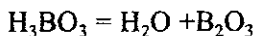
Siolitlər  $\text{Me}(\text{AlO}_2)_2\cdot\text{K}(\text{SiO}_2)_2\cdot\text{mH}_2\text{O}$  ( $m, k, e$  tam ədədlərdir) adsorbent, qazların təmizlənməsində katalizator, suyun təmizlənməsində iondəyişdirici kimi istifadə edilir.  $\text{SiCl}_4$  və  $\text{SiH}_4$  üzvi sintezdə, təmiz  $\text{Si}$  alınmasında.  $\text{MoSi}$ ,  $\text{WSi}_2$  və s. silisidlər yüksək odadavamlı məlumatlar hazırlanmasında tətbiq edilir.



Bor dövrü sistemin üçüncü qrupunun ilk tipik elementidir, nüvəsinin yükü 5, atom kütləsi 10,811, elektron formulu  $1s^2 2s^2 2p^1$  kimidir.

Elementlərin dövrü sisteminə sıra ilə ilk p-elementidir. Bor özünün davamlı birləşmələrində dörd valentlidir. Belə birləşmələrdə bor, əlaqələrin yaranmasında özünün bütün valent imkanlarından istifadə edərək, əlaqələrdən üçünü mübadilə, birini isə donör-akseptor mexanizmi ilə yaradır (akseptor kimi). Bu birləşmələrdə bor,  $sp^3$  hibrid vəziyyətində olur. Bor atomunun  $2p$  - kaynosimmetrik orbitala malik olması və radiusunun kiçikliyi, ionlaşma potensiallarının qrup analoqlarına nisbətən böyük olmasına səbəb olur. Buna görə də bor sadə  $B^{3+}$  kationunu əmələ gətirmir. Eyni zamanda borun nisbi elektromənfiliyi üçüncü qrupun digər elementlərinə nisbətən daha böyükdür. Bunların hamısı onun qeyri-metallıq xassələrini müəyyən edir.

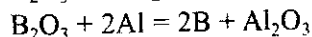
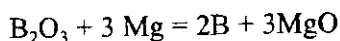
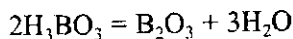
Bor, 1808-ci ildə fransız kimyaçıları Gey-Lyüssak və Lui Tenar tərəfindən kəşf edilmişdir. Onlar boru ilk dəfə olaraq aşağıdakı kimi almışlar:



**Təbii ehtiyatları.** Bor Yer qabığının  $5 \cdot 10^{-4}$  at.% təşkil edir. İki təbii izotopu vardır:  $^{10}B$ (19,57%) və  $^{11}B$ (80,43%). Sərbəst şəkildə rast gəlinmir. Əsas mineralları:  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  - bura,  $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  - kernit,  $H_3BO_3$  - sassolin,  $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$  - uleksit,  $MgCuB_6O_{11} \cdot 6H_2O$  - hidroborasit,  $CaHBO_3 \cdot SiO_2$  - datolit və s. Təbiətdə aşağıda göstərilən proses asanlıqla getdiyindən, bor yüngül element olmasına baxmayaraq, nisbətən az miqdardadır. Bu reaksiyadan istifadə edərək

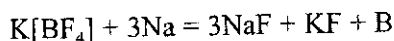
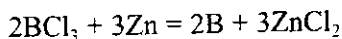
boru neytron uducusu kimi nüvə energetikasında tətbiq edirlər. Çernobl qəzası zamanı onun bu xassəsindən istifadə edilmişdir.

**Alınması.** Boru almaq üçün onun təbii birləşmələri oksidə, halogenidlərə və ya boranlara çevrilir.  $B_2O_3$  almaq üçün əsas məhsul olan ortoborat turşusunu ( $H_3BO_3$ ), boratları sulfat turşusu ilə işləyirlər. Orotborat turşusunun termiki parçalanmasından alınan bor oksidinin metallotermiki reduksiyası nəticəsində bor alınır:



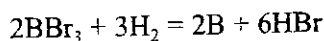
Reaksiyanın başlanması üçün maqnezium lentını yandırmaqla mühitə daxil etmək lazımdır. Sonra reaksiyanın gedişini bu zaman ayrılan istilik təmin edir. Reaksiya nəticəsində alınan amorf bor ilə MgO-ni ayırmaq üçün qarışıq xlorid turşusunda həll edilir.

Bor metallotermik üsulla halogenidlərdən də alınır:



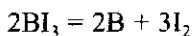
Borat və flüor boratların qarışığının ərintisindən elektrokimyəvi reduksiya etməklə almaq olar.

Təmiz bor almaq üçün hidrogenotermik üsuldən istifadə edirlər:



Proses 1000-1200°C temperatura qədər közərdilmiş tantal məftil üzərində aparılır.

$B_2H_6$  və  $BI_3$  termiki parçalamaqla yüksək təmizlikli bor almaq olar:

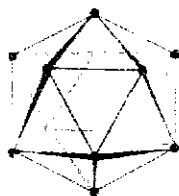


Boranlardan boru, kimyəvi qazdaşıyıcı reaksiya vasitəsilə parçala- maqla alırlar. Ərintidən monokristal çəkmək üsulu ilə (Çoxral) daha yüksək təmizlikli bor alınır.

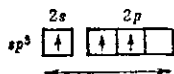
**Xassələri:** Borun amorf (qəhvəyi) və kristallik (qara) olmaqla iki allotropik şəkildə dəyişməsi mövcuddur. Daha davamlı olan kristallik bor tetraqonal quruluşudur. Bu quruluşda bor atomları klaster tipli  $\text{B}_{12}$  ikosaedr (iyirmiüzlü) qruplarını əmələ gətirirlər (şək.38. ).

Qara rəngli kristallik borun ərimə temper- aturu  $2300^\circ\text{C}$ , qaynama temperaturu isə  $3700^\circ\text{C}$ -dir. Bu modifikasiya sıxlığı  $2,34 \text{ q/sm}^3$  bərabər olan çox sərt maddədir. Bor yarımkeçiricidir ( $\Delta E = 1,55 \text{ eV}$ ).

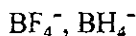
Bor birləşmələrində əsasən  $+3$  oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Bəzi birləş- mələrdə onun oksidləşmə dərəcəsi mənfi qiymətlər alır. Məsələn.  $\text{Mg}_3\text{B}_2$ ,  $\text{CaB}_6$ . Bor atomunda  $s^2p^1$  elektron quruluşu valent halı- na keçərək  $sp^2$  ( $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 p_z^0$ ) hibridləşmiş orbital əmələ gətirir ki, burada valent bucağı  $120^\circ$  bərabərdir. Bor (III) əmələ gətirdiyi  $\sigma$ -əlaqələrin sayından asılı olaraq, onun valent orbital- larının hibrid vəziyyəti  $sp^2$  (üç - əlaqə) və ya  $sp^3$  (dörd - əlaqə) olur.  $sp^3$  hibrid halına uyğun gələn əlaqələrin fəza vəziyyəti tetraedr,  $sp^2$  hibrid halına uyğun isə üçbucaq şəkillidir:



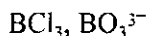
Şək.38. İkosaedr - borun polimorf modifikasiyasının kristallik quruluşu



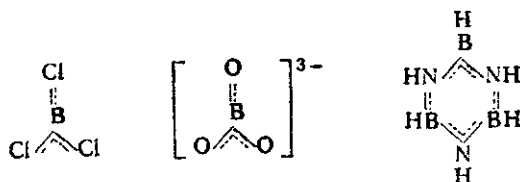
tetraedrik



üçbucaq



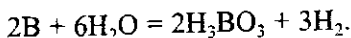
Borun  $sp^2$  hibrid vəziyyətində olan birləşmələri, borun boş  $p$ - orbitalı ilə onunla bağlı atomun bölünməmiş elektron cütü hesabına yaranmış delokallaşmış  $\pi p - \pi p$  əlaqəsi sayəsində stabilləşmiş olur:



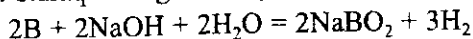
Donor- akseptor mexanizmi ilə əmələ gələn delokallaşmış  $\pi$ - əlaqəsi

$B=O=B$ ,  $B=N=B$  tipli heteroatomlu zəncirlərin davamlılığını müəyyən edir. Əksinə olaraq, bor atomunda boş p-orbitalının olması (elektron çatışmamazlığı)  $B-B-B$  kimi homoatomlu zəncirlərin davamsızlığına səbəb olur.

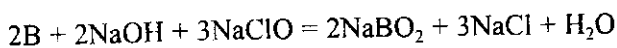
Adi şəraitdə bor kimyəvi cəhətdən inert maddədir. Qızdırdıqda bor sudan hidrogeni çıxarır:



Bor oksidləşdirici olmayan turşularda həll olmur. Ançaq isti, qatı  $HNO_3$  və  $H_2SO_4$  turşularında, çar araqında həll olur. Kristallik bor qələvilərdə həll olmadığı halda, amorf bor qatı qələvi məhlullarında həll olaraq hidrogeni sıxışdırıb çıxarır:

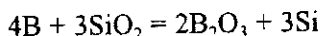


Kristallik bor oksidləşdiricilərin iştirakı ilə qələvi ərintilərində həll olur.



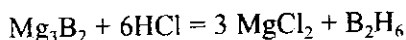
Kimyəvi reaksiyalarda bor özünü əsasən reduksiyaedici kimi aparır. Temperatur artdıqca borun bu xüsusiyyətləri güclənir.  $B_2O_3$  üçün Hibbs enerjisi ( $\Delta G_{298}^0 = -1193,7$  kC/mol), silisium oksidinin  $SiO_2$  Hibbs enerjisinə nəzərən ( $\Delta G_{298}^0 = -856,9$  kC/mol) çox olduğundan, bor, silisiumu oksidinin tərkibindən sıxışdırıb çıxarır:





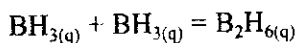
Közərtədikdə bor bir sıra başqa oksidlərin də tərkibindən ( $P_2O_5$ ,  $CO_2$ ) müvafiq elementləri sıxışdırıb çıxara bilir.

**Birləşmələri:** Bor hidrogelə boranlar adlanan onlarla birləşmə əmələ gətirir. Onları ancaq dolaylı yol ilə almaq mümkündür:



Bu zaman reaksiya nəticəsində həm də  $B_4H_{10}$ ,  $B_{10}H_{14}$  və s. kimi boranlar əmələ gəlir.

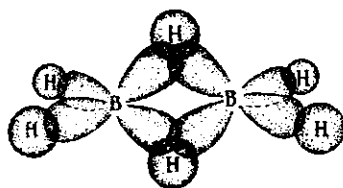
Boranlar asan uçucu maye və ya qazlardır ( $\Delta G_f \gg 0$ ). Tərkiblərinə görə boranlar iki qrupa bölünürlər:  $B_nH_{n-4}$  ( $B_2H_6$ ) və  $B_nH_{n+6}$  ( $B_4H_{10}$ ). Borun ən sadə hidrogenli birləşməsi olan  $BH_3$  adi şəraitdə mövcud olmur. Bu onun koordinasiya nöqteyi-nəzərindən doymamışlığı və borun  $sp^2$  hibrid vəziyyətini sabitləşdirə biləcək delokallaşmış  $\pi$ -əlaqəsinin əmələ gəlməsinin qeyri-mümkünlüyü ilə əlaqədardır. Borun koordinasiya doymuşluğu iki  $BH_3$  molekulunun birləşməsi zamanı yaranır:



$$\Delta H_{298}^0 = -117 \text{ kC}$$

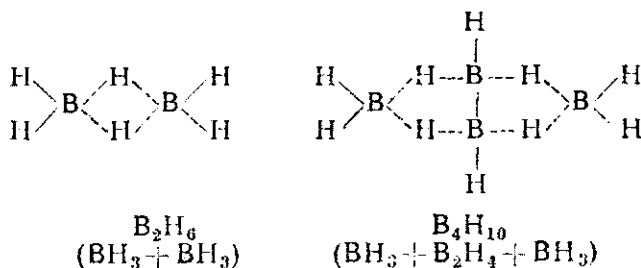
Diboran molekulunda  $B_2H_6$  valent elektronlarının ümumi sayı 12-yə bərabərdir. Bu miqdar 8 ədəd adi iki elektronlu əlaqənin yaranması üçün kifayət etmir. İQ - və NMR- spektrlərinə əsasən diboranda həm ikimərkəzli və həm də üçmərkəzli əlaqələr mövcuddur.

Üçmərkəzli əlaqə bor atomlarının  $sp^3$  hibrid və hidrogen atomunun 1s orbitallarının örtülməsi nəticəsində meydana gəlir. Bu isə bağlayıcı, bağlayıcı olmayan və boşaldıcı molekulyar orbitalların yaran-



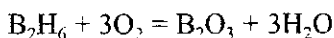
Şəh.39. Diboranda iki və üçmərkəzli əlaqələr

masına uyğundur. Burada elektron cütü bağlayıcı orbitalda yerləşdiyindən,  $B_2H_6$  molekulu davamlı olur. Digər boranlarda xarici ikimərkəzli B-H, körpü xarakterli üçmərkəzli B--H--B əlaqələrindən başqa həm də B-B əlaqələri də meydana gəlir:

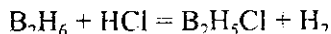
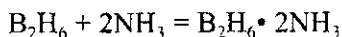


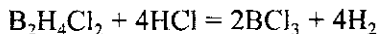
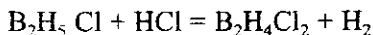
Sxemdən görüldüyü kimi tetraboran molekulunda ( $B_4H_{10}$ ) altı B-H, dörd üçmərkəzli B—H—B və bir B-B əlaqəsi mövcuddur. Pentaboran molekulunda ( $B_5H_9$ ) elektronlar daha çox delokallaşmış olduğundan, artıq beşmərkəzli əlaqə yaranır. Molekulun yaranmasında iştirak edən 24 valent elektronunun onu beş ədəd ikimərkəzli B - H , səkkizi dörd ədəd üçmərkəzli B—H—B, qalan altısı isə beş bor atomunu əhatə edən beşmərkəzli əlaqənin əmələ gəlməsində iştirak edir. Pentaboranda borun koordinasiya ədədi altıya çatır.

Boranlar qüvvətli reduksiyaedicilərdir, havada çoxlu istilik ayırmaqla yanrlar:

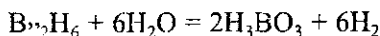


Diboran üçün yanma istiliyinin qiyməti müvafiq karbohidrogenin yanma istiliyindən çoxdur. Boranlar həm birləşmə, həm də əvəz etmə reaksiyalarna daxil olurlar:



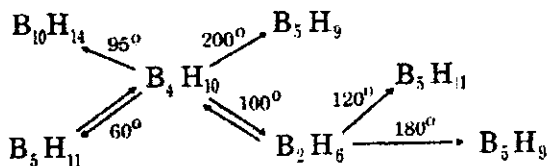


Boranlar kimyəvi cəhətdən çox fəal maddələrdir. Onlar su, qələvi, oksidləşdiricilərlə asanlıqla reaksiyaya daxil olurlar:



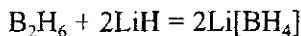
Bu reaksiyalar zamanı boranlarda körpüçük tipli əlaqələrin qırılması və normal ikielektronlu əlaqələrin yaranması prosesi gedir.

Qızdırıldıqda boranlar parçalanırlar. Aşağıda tetraboranın parçalanma reaksiyalarının sxemi verilmişdir:



Boranları 250°C -dən yuxarı temperaturlara qədər qızdırdıqda , onlar bor və hidrogenə parçalanırlar.

Diboran efir mühitində litium hidridlə reaksiyaya girib, litium bor hidrid əmələ gətirir



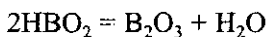
Metalların bor hidridləri kristallik maddələrdir. Bunlara  $[\text{BH}_4]^{-1}$  kompleks anionunun duzları kimi baxmaq olar. Məsələn:  $\text{Na}[\text{BH}_4]$ .

$\text{Al}[(\text{BH}_4)_3]$  mayedir, 44,5°C temperaturda qayqayır, -64,5°C temperaturda əriyir.

Boru havada 700°C qızdırdıqda qırmızı alovla yanaraq, borat anhidridi əmələ gətirir:



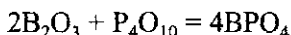
Praktiki olaraq  $B_2O_3$  - borat turşusunu qızdırmaqla alırlar:



Bor oksidinin  $B_2O_3$ , amorf və kristal şəkilli modifikasiyaları mövcuddur.

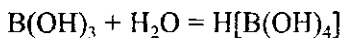
$B_2O_3$  - kristallik şəkildəyişməsi  $450^\circ C$  temperaturda əriyir,  $2250^\circ C$  temperaturda isə qaynayır. Qaz halında  $B_2O_3$  bucaq quruluşludur.

Kristallik  $B_2O_3$  ərintisi soyudulduqda şüşəvari hala keçir. Şüşəvari  $B_2O_3$  rəngsiz polimer maddədir.  $B_2O_3$  davamlı birləşmədir. Hətta közərdilmiş (ağ) halda belə karbonla reduksiya olunmur. Turşu oksidi olmasına baxmayaraq zəif amfoter xassələr göstərir:

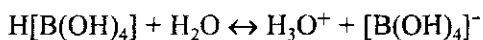


Bor oksidi sulfat turşusu ilə  $B(HSO_4)_3$  birləşməsinə əmələ gətirir.

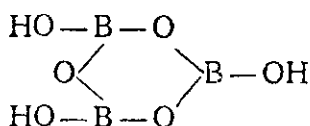
$B_2O_3$  - hiqroskopikdir, su ilə birləşərək əvvəlcə müxtəlif metabo-  
ratlar əmələ gətirir  $(HBO_2)_n$ , sonrakı su ilə birləşməsi isə ortoborat  
turşusunu  $(H_3BO_3)$  verir. Temperaturdan asılı olaraq, onun suda həll  
olması nəzərə çarpacaq dərəcədə artır. Duru məhlulda ancaq  $B_2O_3$  olur.  
Orta borat turşusu ağ kristallik maddədir.  $1710^\circ C$  temperaturda əriyir.  
Laylı quruluşa malikdir. Laylar bir biri ilə zəif Van-der-Vaals qüvvələri  
ilə əlaqələnir. Zəif turşudur ( $K_1 = 7,3 \cdot 10^{-10}$ ). Tərkibində üç hidroksil  
qrupunun olmasına baxmayaraq, sulu məhlullarda özünü bir əsaslı  
turşu kimi aparır. Bu isə borun akseptor xassəli olması yəni  
hidroksokompleks əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır:



Əmələ gələn hidrogen tetrahidroksoborat, karbonat turşusu kimi  
zəif turşudur. Dissosiasiya etdikdə  $H_3O^+$  və kompleks  $[B(OH)_4]^-$  ion-  
larını əmələ gətirir:

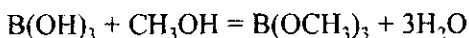


Başqa turşulardan fərqli olaraq, ortoborat turşusunun qatılığı artıqca onun turşuluq xassələri güclənir. Bu da qatı məhlullarda poliborat turşularının  $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Otaq temperaturunda orta qatılıqlı ortoborat turşusu məhlulunda mövcud olan forma triborat turşusunun qapalı ( $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{B}_6\text{O}_{12} = 2\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ ) quruluşudur:



Qapalı quruluşun əmələ gəlməsi zamanı elektron sıxlığının yenidən paylanması baş verir və buna görə də O—H əlaqəsinin polyarlığı artır, bu isə qatı məhlulların turşuluğunun güclənməsinə səbəb olur.

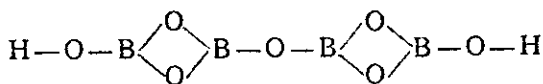
Müəyyən şəraitdə ortoborat turşusu özünü 3 əsaslı turşu kimi aparır. Belə ki, qatı sulfat turşusunun iştirakı ilə ortoborat turşusu metil spirti ilə reaksiyaya girərək mürəkkəb efir əmələ gətirir:



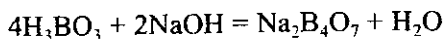
Suçəkici agent kimi özünü aparan sulfat turşusunun iştirakı ilə efirləşmə reaksiyası sağa yönəlmiş olur.

Polikondensləşməyə meyilli olan ortoborat turşusu qızdırdıqda suyunu itirərək meta- və tetraborat turşusu əmələ gətirir. Metaborat turşusunun əsas struktur vahidi onun trimeridir ( $\text{HBO}_2$ )<sub>3</sub>.

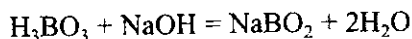
Tetraborat turşusu  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  - qüvvətli turşudur. Onun quruluşunu aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:



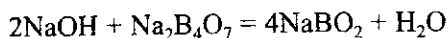
Tetraborat turşusunun duzlarını, ortoborat turşusunun qələvilərlə neytrallaşdırılması ilə alırlar:



Qələvinin azlığı şəraitində metaboratlər əmələ gəlir:

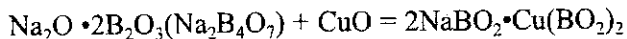


Qeyri-üzvi kimyada, anhidridə ən az su birləşdirildikdə alınan turşu-meta-, maksimum miqdarda su birləşdikdə isə turşular orto-turşular adlanır. Ortoboratlərin alınmasına səbəb, onların praktiki olaraq tam hidroliz etmələri ilə əlaqədardır. Qələvilərin artığında  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  metaboratləra çevrilir.



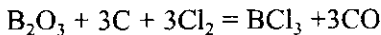
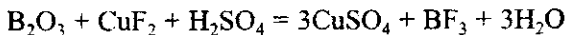
$\text{B}_2\text{O}_3$  kimi boratlar da şüşə əmələ gətirilər ki, bu da onların polimer quruluşlu olması ilə izah edilir. Bunlardan ən çox tətbiq edilən, texniki adı bura olan  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  natrium tetraboratdır. Bir sıra hallarda onun hidratından da istifadə edilir  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Bura ərintisi metal oksidlərini asan həll edərək metaboratləra çevrilir.



Alınan birləşmənin quruluşu  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{BO}_2)_4]$  kimi daha düzgün ifadə olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, metalların səthini lehəmləmədən əvvəl oksidlərdən azad etmək məqsədilə buradan flyus kimi istifadə edirlər.

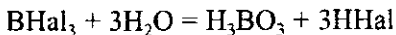
**Halogenidləri.** Bor flüorla otaq temperaturunda, qalan halogenlərlə isə qızdırıldıqda reaksiyaya daxil olaraq  $\text{BHal}_3$  əmələ gətirir.  $\text{BF}_3$  və  $\text{BCl}_3$  aşağıdakı kimi almaq daha əlverişlidir:



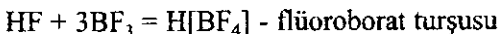
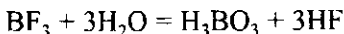
Borun halogenidlərindən  $\text{BF}_3$  və  $\text{BCl}_3$  qaz,  $\text{BBr}_3$  maye  $\text{BI}_3$  isə kristallik maddələrdir.

$\text{BF}_3$  - olduqca davamlıdır (  $\Delta G = -1120 \text{ k.C/mol}$ ), çünki bu birləşmədə s-bağlayıcı molekulyar orbitaldan başqa, bağlayıcı p-molekulyar orbitalı da (flyüor və xlorun p-orbitallarından əmələ gəlir) mövcuddur.

Borun halogenidləri su ilə fəal birləşərək iki turşu əmələ gətirir.

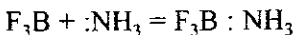


Deməli  $\text{BHal}_3$  borat turşusunun halogen anhidrididir. Digər halogenidlərdən fərqli olaraq  $\text{BF}_3$  davamlı kompleks birləşmələr əmələ gətirməyə qabildir, bu zaman əvvəlcə  $\text{F}^-$  ionu və sonra isə  $[\text{BF}_4]^-$  kompleks ionu yaranır:

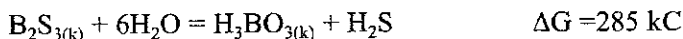


Flüoroborat turşusu  $\text{H}[\text{BF}_4]$  ancaq məhlulda yaşayır, və  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  kimi qüvvətli turşudur. Onun  $\text{M}[\text{BF}_4]$  tipli ( $\text{MeClO}_4$ -lə izomorf olan) duzları məlumdur.

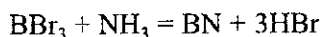
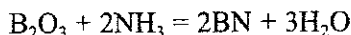
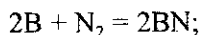
$\text{BF}_3$  su ilə qarşılıqlı təsir zamanı  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ammoniyakla isə  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$  birləşmələrini əmələ gətirir. Molekullar arasında əlaqə donor - akseptor mexanizmi ilə borun boş orbitalı və birinci halda oksigenin, ikinci halda tsə azotun sərbəst elektron cütü hesabına yaranmış olur:



Boru kükürdlə qızdırdıqda  $B_2S_3$  alınır. Bu birləşmə  $B_2O_3$  kimi qeyri-üzvi polimerdir. Su ilə hidroliz olunur:

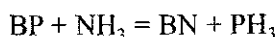


Yüksək temperaturda bor ilə azot və həmçinin  $B_2O_3$  ilə ammonyak qarışıqlı təsirə girərək bor nitrid  $BN_3$  əmələ gətirirlər:



$BN$  - heksaqonal quruluşlu, olduqca inert və çətin əriyən polimer maddədir. Onun kristallik quruluşu altı üzvlü halqalardan ibarətdir. Altı üzvlü qapalı tsikllərdə B və N atomları növbələşirlər. Burada həm bor və həm də azot  $sp^2$  hibrid vəziyyətindədir. Yarımqeçirici xassələrə malik, odadavamlı bu birləşmə ağ qrafit adlanır. Qızdırıldıqda zəif hidrolizə uğrayır. Turşuların iştirakı hidroliz prosesini gücləndirir.

6,8-8,5 MPa təzyiq və 1500-1800°C temperaturda heksaqonal quruluşlu bornitrid (ağ qrafit), almaza bənzər kristal quruluşa malik - elbor və ya borazon adlanan digər modifikasiyaya çevrilir. Borazon eyni zamanda bor fosfidin ammonyakla qarşılıqlı təsir reaksiyasından da alınır:

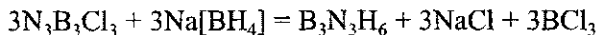
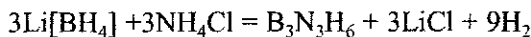


Borazonda bor və azot atomlarının  $sp^3$  hibridləşməsi hesabına tetraedrik əhatə yaranır. Burada əlaqələrin üçü mübadilə mexanizmi, biri isə borun boş və azotun bölünməmiş elektron cütü hesabına yaranan donor-aksptor tipli əlaqədir.

Borazon yüksək dərəcədə sərt, oda davamlı (2000°C) maddə kimi geniş tətbiq edilir.

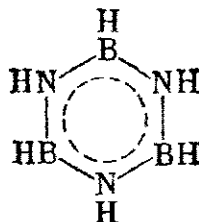


B - N əlaqələrini saxlayan böyük miqdar birləşmələr məlumdur. Bunlara misal olaraq borazolu  $B_3N_3H_6$  göstərmək olar. Borazol və ya borazin, qeyri üzvi benzol adlanır. Bu birləşmə aşağıdakı reyaksiyalarla alınır:



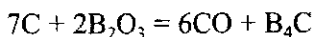
Borazolun quruluşu aşağıdakı kimidir:

Borazol molekulunda benzolla analogi olaraq altı üzvlü həlqəni əmələ gətirən azot və bor atomları  $sp^2$  hibrid vəziyyətindədirlər. Burada azot və bor atomları bir-biri ilə  $\sigma$ - və delokallaşmış  $\pi$ -əlaqələri vasitəsi ilə əlaqələnmişdirlər.



Borazol rəngsiz mayedir,  $350^\circ C$  temperaturda qaynayır,  $-56^\circ C$  temperaturda isə əyrir (benzol  $80^\circ C$  qaynayır), benzolun iyinə oxşar iyə malikdir. Yaxşı həlledicidir. Rabitənin polyarlığı borazolun fəal reaksiya girməsinə səbəb olur. Havada oksidləşir, asanlıqla əvəzetmə və birləşmə reaksiyalarına daxil olur. Benzola nisbətən termiki davamsızdır.

Bor, təxminən  $2500^\circ C$  temperaturda karbonla reaksiyaya girərək, quruluşuna görə üçölçülü polimer olan  $(B_4C)_n$  - borkarbidi əmələ gətirir. Bu birləşməni bor oksidi ilə karbonun qarşılıqlı təsirindən də almaq olar:

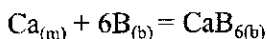


Bor karbidi almazdan və BN-dan sonra gələn ən sərt maddədir. Qara rəngli kristal maddə olan bor karbidi termiki və kimyəvi təsire qarşı çox davamlıdır. Bu birləşmə karbidlər arasında müstəsna bir yer tutur.

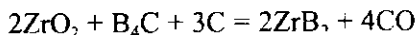
**Metal boridləri.** Bor metallarla  $M_4B$ ,  $M_2B$ ,  $MB$ ,  $M_3B_4$ ,  $M_3B_2$ ,  $MB_2$ ,  $MB_6$  tərkibli birləşmələr əmələ gətirir. Şəraitdən asılı olaraq eyni metal müxtəlif tərkibli boridlər əmələ gətirə bilər. Bu baxımdan borun keçid elementləri ilə əmələ gətirdiyi birləşmələr çox maraqlıdır ( $Nb_2B$ ,  $Nb_3B_2$ ,  $NbB$ ,  $Nb_3B_4$ ,  $NbB_2$ ;  $Cr_4B$ ,  $Cr_2B$ ,  $CrB$ ,  $Cr_3B_4$ ,  $CrB_2$ ). d-Elementlərinin boridləri metalabənzər birləşmələr olub, xüsusi xassələrə malik - çətin əriyən, inert, istiyə və korroziyaya davamlı maddələrdir. Bundan başqa onlar bərklikləri, istilik və elektrik keçiricilikləri ilə seçilir.

Bu birləşmələri həm borla metalların yüksək temperaturda, inert mühitdə qarışıqlı təsirindən və həm də bir sıra başqa üsullarla almaq olar:

- yüksək temperaturlarda bor ilə fəal metalların qarışıqlı təsirindən



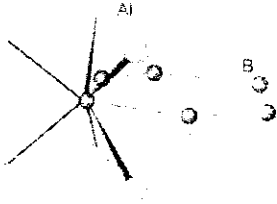
- metal oksidlərinin bor karbid və kömürlə qarışıqlı təsirindən



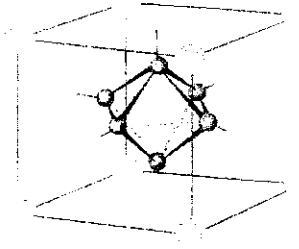
- metal və bor oksidlərinin maqneziumtermik üsul ilə reduksiyası



Bor müxtəlif növ - izolə edilmiş B atomu, zəncir, müstəvi və ziqzaqvari tor, klaster tipli quruluşlar əmələ gətirdiyindən boridlərin tərkibi çox fərqlidir. Tərkibində metalın miqdarı çox olan ən sadə tərkibli boridlərdə izolə edilmiş  $B^{3-}$  ionu mövcud olur. Çox yayılmış boridlər sırasına  $M_2B$  formullu binar birləşmələr daxil olur. Mn, Fe, Co, Ni boridləri bunlara misal ola bilər.  $MB_2$  formullu boridlərin quruluşu öz tərkibinə müstəvi və ya ziqzaqvari altüzvlü həlqələrlən ibarət olan tor şəkilli bor qruplaşmalarını daxil edir. Bu tip boridləri Al, Sc, Ti, V, Cr,



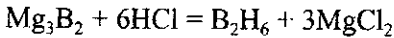
Şək.40.  $AlB_2$  tərkibli alüminium boridin quruluşu



Şək.41.  $CaB_6$  tərkibli kalsium boridin quruluşu

U kimi metallar əmələ gətirir. Borun artıqlığı ilə xarakterizə edilən boridlərin  $MB_6$ ,  $MB_{12}$  quruluşu xüsusən maraqlıdır. Belə boridləri Na, K, Ca, Ba, Sr, Eu, və Yb kimi elementlər əmələ gətirir. Bu boridlərin quruluşunun tərkibinə kubik kristal qəfəsinin təpələri ilə birləşən  $B_6$  oktaedrləri daxil olur. Quruluşa daxil olan  $B_6$  klasterləri kationdan asılı olaraq -1, -2, -3 oksidləşmə dərəcəsi daşıyır.  $MB_{12}$  boridləri əsasən ağır f-elementləri üçün xarakterdir.

s-Elementlərinin boridləri, məsələn,  $MgB_2$  olduqca reaksiyaya qabil maddələrdir. Onlar mineral turşularla asanlıqla parçalanırlar:



Bor metalların heç biri ilə sonsuz bərk məhlullar əmələ gətirmir. Eyni zamanda bor, sink yarımqrupu, indium, tallium, qalay, qurğuşun və bismut ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. Qalliumla bor evtektik qarışıq əmələ gətirir.

**Tətbiqi:** Ərintilərin oda davamlılığını artırmaq və iş müddətini uzatmaq üçün bordan geniş istifadə edilir. Polad məmulatlarının korroziyaya davamlılığını yüksəltmək üçün onların səthi borla örtülür

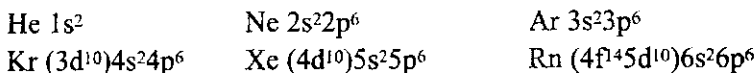
(borlandırma). Bor neytron tutucusu kimi neytronlardan qorunma, və atom reaktorlarının tənzimləyici kimi tətbiq edilir.

$B_2O_3$  yuyucu maddələrin, mina və qlazurun, xüsusi şüşələrin tərkibinə daxildir.  $BF_3$  üzvi sintezdə (polimerləşdirmə, efirləşdirmə və s.), BN izolyator, yüksək temperaturlu sürtgü yağı kimi, almaza oxşar BN - isə buruq qurğularında metalları emal etməkdə və s. işlədilən yüksək odavamlı hissələrin, müxtəlif məmulatların istehsalı üçün qalıbların hazırlanmasında geniş tətbiq edilir.



He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn VIII A qrupunu təşkil edirlər. Bu qrupa təsirsiz qazlar olan He, Ne və nəcib qazlar - Ar, Kr, Xe, Rn daxildir. Bu elementlərin elektron quruluşu tam dolmuş  $ns^2np^6$  (He  $1s^2$ ) səviyyəsindən ibarətdir. VIII qrup elementləri (helium müstəsna olmaqla) - Ne və bütün nəcib qazlar - 8 elektronlu xarici elektron təbəqəsinə (sp-elementləri) malik olduqları üçün onların bu qrupda yerləşdirilməsi tamamilə təbiidir. Helium isə s-elementi olduğundan formal olaraq II qrupun ilk elementi olmalı idi. Lakin heliumun elektron formulu onun s-elektronlarının promotorlaşması üçün heç bir imkan yaratmır və bu da onun kimyəvi inertliyini müəyyən edir. Məhz həmin səbəbdən də helium təsirsiz qaz kimi VIII A qrupuna yerləşdirilərək, bu fəsilə elementlərinin ilk nümayəndəsi kimi qəbul edilir. Neon da VIII A qrup elementlərindən özünün elektron formuluna görə fərqlənir. Belə ki, neon atomunun vakant nd-elektron səviyyəsi yoxdur və bu da heliumda olduğu kimi elektronların promotorlaşması üçün imkanların olmasına və neonun kimyəvi inertliyinə səbəb olur. VIII A qrupunun digər nümayəndələrinin (Ar, Kr, Xe, Rn) vakant nd elektron səviyyəsi olduğundan, onlar, elektronlarının promotorlaşması nəticəsində kimyəvi birləşmə əmələ gətirməyə qabildirlər. Bütün bunları nəzərə alaraq He və Ne təsirsiz, arqon yarımqrupu elementləri isə nəcib qazlar adlandırılır.

VIIIA qrup elementlərinin elektron quruluşu aşağıdakı kimidir:



VIII A qrup elementlərinin bəzi xassələri 8 saylı cədvəldə verilmişdir.

Dövri sistemdə təsirsiz və nəcib qazlar ən yüksək ionlaşma potensialına və atom radiuslarına malikdirlər. Helium s-, neon isə p-

## VIII qrup elementlərinin bəzi xassələri

Element	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Atom radiusu, nm	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,220
$I_1$ , V	24,58	21,56	15,69	13,996	12,13	10,75
$t_{qr}$ , °C	-272	-249	-189	-157	-112	-71
( $25 \cdot 10^5$ Pa)						
$t_{qay}$ , °C	-269	-246	-186	-153	-108	-62
$\Delta H_{qr}$ , kC/mol	0,021	0,330	1,80	1,631	2,295	2,887
$\Delta H_{buq}$ , kC/mol	0,084	1,732	6,514	9,313	12,68	18,1
Suda həll olması						
0°C, q/sm <sup>3</sup>	10	14,0	52,4	99,1	203,2	510
Maye halda çıxdıq,						
q/sm <sup>3</sup>	0,13	1,2	1,4	2,413	3,157	4,4

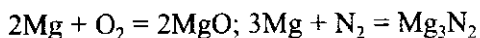
kaynosimmetrik elementlər olduqlarından nəcib qazlara nisbətən onların atom radiusları kiçik, ionlaşma potensialları isə olduqca böyükdür. Nəcib qazların nümayəndəsi olan arqon da öz xassələrinə görə digər nəcib qazlardan fərqlənir. Bu isə arqonda d-kaynosimmetrik orbitalının olması ilə əlaqədardır. Arqon daha ağır nəcib qazlar kimi valent qaydalarına uyğun olan birləşmələr əmələ gətirmir.

VIII A qrup elementlərinin ən yüngülü olan helium ilk dəfə 1868-ci ildə günəş spektrində fransız alimi Jansen və ingilis alimi Lekyer müəyyənləşdirilmiş və bundan yalnız 25 il sonra Yer kürəsində Ramzay tərəfindən kəşf edilmişdir. 1894-cü ildə havanın tərkibində Ar (Reley, Ramzay), 1898-ci ildə Ne (Ramzay), Kr, Xe (Ramzay, Travers) və nəhayət Rn (Dorn, Rezerford, Soddi, Debyeri Odeks 1900-1910-cu illərdə) kəşf edilmişdir.

**Təbii ehtiyatları:** Nəcib qazlara əsasən atmosferdə rast gəlinir. Onların havada həcmli miqdarı: He-  $5,24 \cdot 10^{-4}$ , Ne- $1,8 \cdot 10^{-3}$ , Ar- 0,93, Kr- $3 \cdot 10^{-4}$ , Xe -  $0,39 \cdot 10^{-4}$ %-ə bərabərdir. Radona uranın minerallarında, radiumun radioaktiv parçalanma məhsulu kimi cüzi miqdarda rast gəlinir. Bəzi təbii suların tərkibində radon olur. Radioaktiv parçalanma zamanı  $\alpha$ -şüalar buraxan elementlərin minerallarında, təbii qazların tərkibində, neft quyularında da helium vardır.

Helium hidrogendən sonra kosmosun ən çox yayılmış elementdir (ikinci yeri tutur). Heliumun iki ( ${}^4_2\text{He}$ ,  ${}^3_2\text{He}$ ), Ne və Ar hər birinin 3, Kr-6, Xe-9 təbii izotopu vardır. Radon üçün 19 radioaktiv izotop məlumdur.

**Alınması.** Təsirsiz və nəcib qazları atmosferdən ayırmaq üçün ilk növbədə havanı maye halına keçirmək lazımdır. Helium və neonun qaynama temperaturu havanın tərkibində olan nəcib qazların qaynama temperaturundan kiçik olduğu üçün onlar bu proses zamanı mayeləşməzlər və maye havanın tərkibində arqon və digər nəcib qazlar qalmış olur. Havanın təkrarlanan fraksiyalı distilləsi zamanı onların qatılığını 60% -ə qədər çatdırmaq mümkündür. Nəcib qazlar ilə qatılaşdırılmış maye havadan oksigen və azot qalıqları kimyəvi üsullar ilə təmizlənir. Kimyəvi təmizlənmə üsulu oksigen ilə azotun aktiv metallar və ya onların oksidləri ilə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır:



Bu mərhələdən sonra arqon, kripton və ksenon qarışığı alınır. Çoxsaylı fraksiyalı distillə prosesi nəticəsində texniki qarışıqdan kripton ayrılır. Ksenonu fraksiyalı distillə üsulu ilə ayırmaq nisbətən asan olur. Bu da onun adi atmosfer qazlarına nisbətən böyük atom kütləsinə malik olması ilə əlaqədardır. Nəcib qazların ayrılması üçün adsorbentlərdən də geniş istifadə edirlər. Təbii qazların tərkibində təxminən 0,5-0,8 % helium olduğundan, onu eyni zamanda təbii qazlardan da alırlar. Təbii qazları mayeləşdirdikdə, He qaz şəklində hidrogenlə bir-

likdə qalıqda qalır. Bu qarışıqdan heliumu ayırmaq üçün hidrogeni yandıraraq suya çevirir və nəticədə təmiz helium alırlar.

**Fiziki xassələri:** Adi şəraitdə VIII A qrup elementləri bəsit maddə kimi monoatomlu qazlardır. Cədvəldən görüldüyü kimi heliumdan radona getdikcə bu qazların ərimə, qaynama temperaturaları və entalpiyaları artır, bu isə kondensləşmiş vəziyyətdə molekullar arası əlaqələrin davamlılığının artmasına dəlalət edir. Həmin istiqamətdə qazların sıxlığı və suda həll olması da artmış olur.

Nəcib qazlar adi şəraitdə iysiz, dadsız, rəngsiz, suda və üzvi həll-edicilərdə az həll olan maddələrdir. Onlar canlı orqanizmlərə alkoqolya bənzər narkotik təsir göstərirlər. Bu qazlar arasında praktiki olaraq zərərsizi helium, nisbətən aktivi isə ksenondur. VIIIA qrupuna daxil olan qazlar, başqa qazlara nəzərən daha yüksək elektrik keçiriciliyinə malik olduqlarından, onlardan elektrik boşalması keçdikdə, bu qazlar parlaq işıltı saçırlar. Yüksək təzyiq altında dondurulmuş ksenon, ifrat keçiricilik xassələrinə malik metala çevrilir.

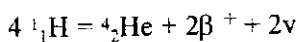
VIII A qrup elementləri arasında helium xüsusi yer tutur. Ən çətin mayeləşən qaz olan, helium, bərk hala yalnız yüksək təzyiq ( $25 \cdot 10^5$  Pa) altında keçir. Helium 4,18K temperaturda mayeləşərək normal xassəli maye He-I əmələ gətirir. He-I, sonradan atmosfer təzyiqi altında 2,178K temperatura qədər soyudulduqda özlülüyü praktiki olaraq sıfıra bərabər olan, ifrat axıcılığa malik He-II maye modifikasiyasına çevrilir. Bu modifikasiyanın istilik keçiriciliyi adi heliuma nisbətən  $3 \cdot 10^8$  dəfə çoxdur. He-II -nin ifrat axıcılığı 1938 -ci ildə R.L.Kapitsa tərəfindən kəşf edilmişdir.

Adi şəraitdə helium kimyəvi cəhətdən inert maddədir. Lakin helium yüksək dərəcədə həyəcanlanmış vəziyyətdə molekulyar ion əmələ gətirə bilər. Belə ki, elektrik boşalması zamanı ionlaşmış ikiatomlu  $\text{He}_2^+$  ionu yaranır. Elektrik boşalması olmayan mühitdə yəni adi şəraitdə bu ionlar elektron qəbul edərək neytral atomlara çevrilirlər. Həmin şəraitdə ionlaşmış  $\text{He}^+$  ionlarının yaranması da istisna olunmur.

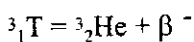
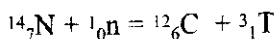
Kosmosun ən geniş yayılmış elementi olan helium iki stabil izotopdan ibarətdir -  $^4\text{He}$  və  $^3\text{He}$ . Spektorial analiz üsulları onun Günəş,



ulduz və meteorit atmosferində mövcudluğunu sübut edir. Nüvə reaksiyalarının nəticəsi kimi kainatda  ${}^4\text{He}$  nüvələrinin toplanması, günəş və ulduz enerjisinin əsas gəlir mənbəyidir:



Yer qabığında və atmosferdə helium radioaktiv elementlərin  $\alpha$ -şüalanması hesabına toplanır.  ${}^3\text{He}$  izotopu kosmik şüalanma hesabına baş verən nüvə reaksiyaları nəticəsində əmələ gəlir:



Heliumdan ( $1s^2$ ) başqa digər təsirsiz qazların xarici elektron səviyyəsi tam dolmuş  $ns^2np^6$  quruluşuna malik olması, onların kimyəvi və bir sıra fiziki xassələrini müəyyən edir.

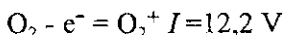
He  $\rightarrow$  Rn sırasında atom radiuslarının böyüməsi və ionlaşma potensiallarının kiçilməsi ilə əlaqədar olaraq, nəcib qazların klatrat birləşmələr əmələ gətirmə imkanları artır. Belə birləşmələrdə nəcib qazların atomları digər birləşmələrin əmələ gətirdikləri zəncirvari, laylı və ya karkas tipli kristal qəfəslərinin boşluqlarına nüfuz etmiş olur. Bu kristal quruluşlarında "ev sahibi" adlanan molekulların əmələ gətirdiyi boşluqlara "qonaq" kimi atom və ya molekullar daxil olur. Bu tipli quruluşa malik olan maddələr (adduktlar) klatrat birləşmələr adlanır. Klatratlar valent əlaqələri hesabına deyil Van-der-Vaals qüvvələri nəticəsində yarandığından, onları kompleks birləşmələr sırasına daxil etmirlər. Helium və neon klatratlar əmələ gətirmir.

Keçən əsrin təxminən 60-cı illərinə qədər VIII A qrup elementləri kimyəvi cəhətdən təmamilə passiv maddələr kimi ( $ns^2np^6$ ) qəbul edilir və buna görə də təsirsiz qazlar adlandırılırdı.

İlk dəfə Viyar tərəfindən arqon suyun altında  $0^\circ\text{C}$  temperaturda sıxıldıqda  $\text{Ar}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tərkibli kristallohidrat alınmışdır. Sonradan analoji kristallohidratlar ksenon və kripton üçün də alınmışdır. Bu mad-

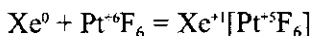
dələrin davamlılığı qazların molekulların kütləsi artdıqca böyüyür. Klatrat birləşmələrdə komponentlər arasında valentlik qanunlarına uyğun cəlon əlaqə yaranmadığından onlar çox davamsız maddələrdir. Hal-hazırda nəcib qazların su, etil spirti, toluol, hidroxinon ilə klatrat birləşmələri məlumdur:  $Kr \cdot 6H_2O$ ,  $Xe \cdot 6H_2O$ ,  $Xe \cdot 2C_2H_5OH$ ,  $Xe \cdot 2C_6H_5CH_3$ ,  $Xe \cdot 2C_6H_4(OH)_2$ . Üzvi birləşmələr ilə əmələ gələn klatratlar, hidratlara nisbətən daha davamlıdır.

**Birləşmələri:** Nəcib qazların kimyəvi birləşmələr əmələ gətirmə imkanlarının mümkünüyü haqda ilk məlumatı 1933-cü ildə L.Polinq (ABŞ) vermişdir. 1963-cü ildə Kanada alimi N.Bartlet ilk dəfə olaraq, müəyyən etmişdir ki, ksenonun birinci ionlaşma potensialı (12,13V) oksigen molekullarının  $O_2^+$  (12,2 V) ionlaşma potensialına çox yaxındır:



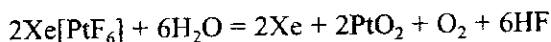
Dioksigenil adlanan  $O_2^+$  ionu, dioksigenil heksaflüoroplatinat  $O_2[PtF_6]$  kompleks birləşməsinin tərkibinə daxil olur. Elə bu səbəbdən də N.Bartlet analogi olaraq Xe və  $PtF_6$  qarşılıqlı təsiri nəticəsində qırmızı rəngli ksenon heksaflüoroplatinat  $Xe^+[PtF_6]^-$  kristallarını almışdır. Bu kəşf nəcib qazlar kimyasının əsasını qoymuşdur. Tezliklə ksenonun bir sıra başqa flüoridləri sintez edilmişdir:  $Xe[RuF_6]$ ,  $Xe[RhF_6]$  və  $Xe[PuF_6]$ . Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, ksenonun əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrdə daxili və xarici sferalar arasındakı əlaqə kovalentdir.

Ksenon dövrü sisemin bütün elementləri arasında yalnız flüor, və flüorun bir sıra törəmələri ilə birbaşa reaksiyaya daxil olur. Bu birləşmələrdə ksenonun oksidləşmə dərəcəsi (+1) bərabərdir:



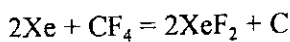
Ksenon heksaflüoroplatinat (I) vakuumda parçalanmadan süblümə edir, adi həlledicilərdə həll olmur. Ksenonun bu tipli birləşmələri

qüvvətli oksidləşdiricilərdir. Onların su ilə qarşılıqlı təsiri zamanı su oksidləşərək parçalanır:

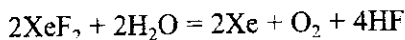


Ksenonun flüorlu törəmələri sərt şəraitdə yeni yüksək temperatur və təzyiqlə, ultrabənövşəyi şüalanma, elektrik boşalması və s. təbiiq nəticəsində alınır. Bütün göstərilən faktorlar ksenon atomunun həyəcanlanmasına və flüor molekulunun atomlara dissosiasiyasına yönəlmiş olur.

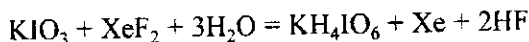
Ksenonun flüoridləri -  $XeF_2$ ,  $XeF_4$ ,  $XeF_6$ ,  $XeF_8$  onun digər birləşmələrinin alınması üçün ilkin məhsuldur.  $XeF_2$  - ksenon ilə flüorun 1:1 nisbətində, 400°C temperaturda və 3,5 MPa təzyiqlə altında qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınır. Bundan başqa bu birləşməni ksenon ilə karbon tetraflüorid qarışığına elektrik boşalmasının təsiri nəticəsində də almaq olar:



$XeF_2$  adi şəraitdə kəskin iyli, davamlı, rəngsiz kristallıq ( $t_{er} = 140^\circ C$ ) maddədir. Termiki davamlı maddə olan  $XeF_2$  -nin yalnız 3%-i 500°C temperaturda parçalanaraq Xe və  $F_2$  əmələ gətirir.  $XeF_2$  molekulu xətti quruluşludur. Turş və neytral mühitdə zəif, qələvi mühitdə isə sürətlə hidrolizə uğrayır:

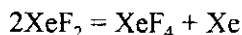


Qüvvətli oksidləşdirici olan  $XeF_2$  sulu məhlullarda ksenona qədər reduksiya olunur. Belə ki,  $XeF_2$  yod (+5) -i yod (+7) -yə, serium (+3) -ü serium (+4) -ə, kobalt (+2) -ni kobalt (+3) -ə, gümüş (+1) - i isə gümüş (+2) -yə qədər oksidləşdirir:

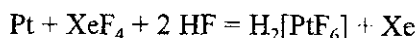


Ksenonun  $\text{XeCl}_2$  və  $\text{XeBr}_2$  kimi törəmələri də məlumdur. Bu birləşmələr  $\text{ICl}_2^-$  və  $\text{IBr}_2^-$  xətti ionlarının tərkibinə daxil olan  $^{129}_{53}\text{I}$  izotopunun  $\beta$ -parçalanması zamanı alınır.

Ksenonun ən asan alınan birləşməsi olan  $\text{XeF}_4$ , ksenon və flüorun (1:5)  $400^\circ\text{C}$  temperaturda və 0,6 MPa təzyiqlə sintezindən alınır. Bu birləşməni eyni zamanda diflüoroksenonun disproporsionlaşması nəticəsində də alırlar:



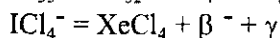
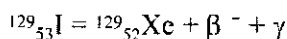
Adi şəraitdə davamlı, rəngsiz kristallik maddə olan  $\text{XeF}_4$  parçalanmadan əriyir. Müstəvi kvadrat quruluşa malik olan  $\text{XeF}_4$ , çox qüvvətli oksidləşdiricidir. O, hətta platin kimi nəcib metalı oksidləşdirir:



Ksenonun tetraflüoridi də asanlıqla disproporsionlaşaraq yüksək oksidləşmə dərəcəli flüoridlər əmələ gətirir:



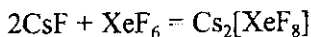
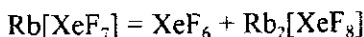
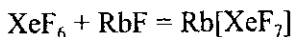
Ksenon (IV) üçün  $\text{XeCl}_4$  və  $\text{XeBr}_4$  kimi birləşmələr də məlumdur. Bu birləşmələr  $\text{ICl}_4^-$  ( $\text{KICl}_4$ ) və  $\text{IBr}_4^-$  ( $\text{KIBr}_4$ ) ionlarının tərkibinə daxil olan yod-129 radioaktiv izotopunun  $\beta$ -parçalanması zamanı alınır:



Ksenonun heksaflüoridi daha sərt şəraitdə alınır. Belə ki, bu birləşməni almaq üçün 1:20 nisbətində Xe ilə  $\text{F}_2$  qarışığı 20 MPa təzyiqlə və  $700^\circ\text{C}$  temperaturda qızdırılır. Təxminən  $43^\circ\text{C}$  temperatürə qədər  $\text{XeF}_6$  rəngsiz bərk maddədir. Artıq  $43^\circ\text{C}$ -dən yüksək temperatürlərdə o, sarılmağa başlayır və  $49.8^\circ\text{C}$  temperaturda əriyərək sarı

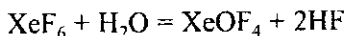
rəngli mayeyə çevrilir.  $\text{XeF}_6$  yüksək kimyəvi aktivliyə malik olduğundan onu nikel (nikel ilə reaksiyaya daxil olmur) və ya plastik qablarda saxlayırlar.

Ksenonheksaflüorid kvars ilə reaksiyaya girərək  $\text{XeOF}_4$  və  $\text{SiF}_4$  əmələ gətirir.  $\text{XeF}_6$  flüor ionuna qarşı akseptor xassələri göstərir və buna görə də  $\text{LiF}$  müstəsna olmaqla digər qələvi metal flüoridləri ilə reaksiyaya daxil olaraq, heptaflüor- (VI) və oktaflüoroksenatlar (VI) əmələ gətirir:



Rubidium və seziumun oktaflüoroksenatları davamlı maddələr olub,  $400^\circ\text{C}$  -dən yuxarı temperaturalarda parçalanırlar.

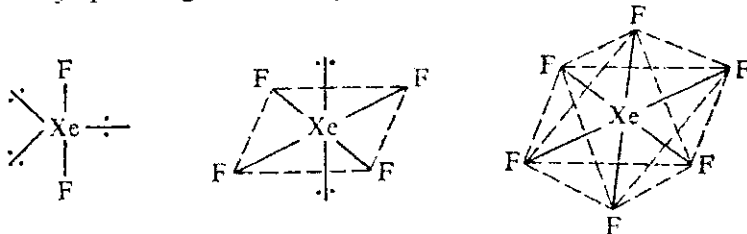
$\text{XeF}_6$ -nın akseptor xassələri özünü su ilə qarşılıqlı təsir zamanı da göstərir:



Bu zaman ksenonun oksotörəmələri əmələ gəlir.

Ksenon oktaflüorid  $\text{XeF}_8$ , əlavə məhsul kimi ksenon heksaflüoridin sintezi zamanı alınır. Bu birləşmə az davamlıdır və artıq  $77\text{K}$  temperaturda  $\text{XeF}_6$  və  $\text{Xe}$  əmələ gətirməklə parçalanır.

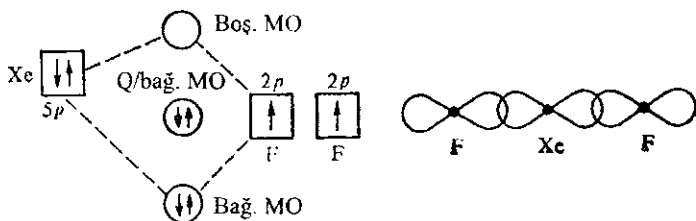
Hal-hazırda ksenonun  $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ ,  $\text{XeF}_6 \cdot 2\text{SbF}_5$ ,  $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$ ,  $\text{XeF}_6 \cdot 2\text{NbHal}_3$  tipli halogenidləri, kripton və radonun bir sıra birləşmələri,



kсенонun üzvi birləşmələri məsələn,  $F_3 - C - Xe - C - F_3$  sintez olunmuşdur.

Ksenonun bütün flüoridləri molekulyar kristal qəfəslı, aşağı ərımə temperaturuna malik ( $XeF_2$  140°C,  $XeF_4$  135°C,  $XeF_6$  50°C,  $XeF_8$  - qaz), süblıməyə meyillı maddələrdır. Bu maddələrin molekul quruluşu tək cə Xe - F əlaqələrin sayı ilə deyil, eyni zamanda bölünməmiş elektron cütlərinin qarşılıqlı yerləşmə vəziyyəti ilə də müəyyən edilir:

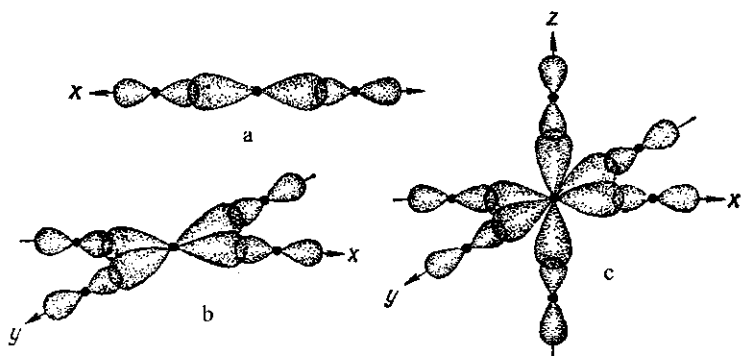
Aparılmış tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, ksenonun xarici energetik səviyyəsindəki elektronların promotorlaşması üçün tələb olunan enerji əlaqələrin yaranması zamanı ayrılan enerji ilə kompensə edilmir. Məhz buna görə də ksenonun flüoridlərində kovalent əlaqələrin əmələ gəlmə mexanizmini valent əlaqə üsulu ilə yox, yalnız molekulyar orbital üsulu ilə izah etmək mümkün olur. MO üsuluna əsasən,  $XeF_2$  molekulunda üç növ MO mövcud olur: bağlayıcı, bağlamayan və boşaldıcı. Burada bağlayıcı və bağlamayan MO yerləşən ümumiləşdirilmiş valent elektronları hesabına bir dənə ümumi dörd elektronlu üçmərkəzli əlaqə əmələ gəlir.  $XeF_2$  molekulunun davamlılığı boş qalmış boşaldıcı MO hesabına təmin olunur. Bu bir-



ləşmədə əlaqənin tərtibi 2/3 kimidir.  $XeF_2$  molekulunun quruluşunun MO üsul ilə qrafiki ifadəsi sxemdə verilmişdir:

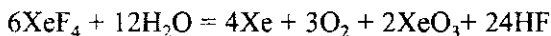
$XeF_4$  və  $XeF_6$  molekulları bu tipli iki və üç dənə üçmərkəzli əlaqələr hesabına yaranır.

**Oksigenli birləşmələri.** Ksenonun  $XeO_3$  - ksenon oksidi (VI) və  $XeO_4$  - ksenon oksidi (VIII) kimi oksidləri, uyğun turşuları  $H_2XeO_4$  - ksenat,  $H_4XeO_6$  - perksekat turşuları, onların duzları ksenatlar və perksekatlar, okso- və diokso flüoridləri ( $XeOF_2$ ,  $XeOF_4$ ,  $XeO_2F_2$ ) məlum-



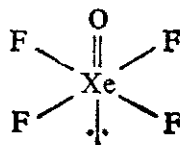
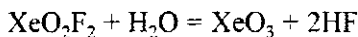
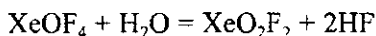
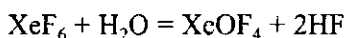
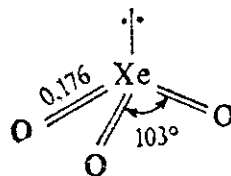
Şək.42. XeF<sub>2</sub> (a), XeF<sub>4</sub>(b) və XeF<sub>6</sub> (c) molekullarında üçmərkəzli bağlayıcı orbitalar

dur. Bu birləşmələri yalnız ksenonun flüoridlərinin hidrolizi nəticəsində almaq mümkündür. Ksenonun flüoridlərinin hidroliz reaksiyalarından ən geniş tədqiq olunmuşu XeF<sub>4</sub> -ün hidrolizidir. Belə ki, XeF<sub>4</sub> suda həll edildikdə qazın ayrılması ilə müşayiət olunan rəngsiz məhlul əmələ gəlir. Bu məhlulun vakuum altında ehməlcə buxarlandırılması nəticəsində ağ rəngli, uçucu olmayan XeO<sub>3</sub> alınır:



XeO<sub>3</sub> çox davamsız, öz-özünə partlayan, hiqroskopik bərk maddədir. Onun quruluşu - təpələrdən biri bölünməmiş elektron cütü ilə tutulmuş tetraedr şəkillidir:

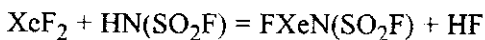
Hidrolizin aparılma şəraitindən asılı olaraq ksenonun heksaflüoridi oksotetraflüorid və dioksoflüorid əmələ gətirir. Bu birləşmənin tam hidrolizi nəticəsində XeO<sub>3</sub> alınır:



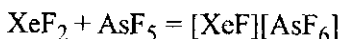
XeOF<sub>4</sub> molekulu oktaedr şəkilli olub, təpələrindən biri bölünməmiş elektron cütü ilə tutulmuşdur:

Ksenonoksotetraflüorid -28°C temperaturda əriyən, adi şəraitdə davamlı, rəngsiz şəffaf mayedir.

Ksenonun flüoridləri nəcib qazların flüor və oksigendən başqa digər elementlərlə də kimyəvi birləşmələrin sintezi üçün imkanlar yaradır. Belə birləşmələrin sintez üsullarından biri - nukleofillərin ksenonun flüoridi ilə olan qarşılıqlı təsir reaksiyası

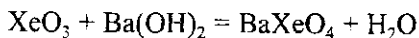
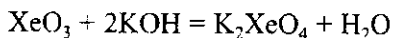


ayrılan hidrogenflüoridin davamlılığı və Xe - N əlaqəsinin yaranma enerjisi hesabına baş verir. AsF<sub>5</sub> tipli qüvvətli Lyuis turşusu bu reaksiya məhsulundan F- ionunu ayıraraq, [XeN(SO<sub>2</sub>F)]<sup>+</sup> kationunu əmələ gətirməyə qabildir. Xe - N əlaqəsinin yaranmasının başqa bir üsulu ksenonun flüoridlərindən birinin qüvvətli Lyuis turşusu ilə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır:



Əmələ gəlmiş birləşmə sonradan CH<sub>3</sub>CN tipli Lyuis əsası ilə reaksiyaya daxil olaraq [CH<sub>3</sub>CNXeF][AsF<sub>6</sub>] birləşməsini əmələ gətirir.

XeO<sub>3</sub> turşu xassəli maddədir. Ona uyğun gələn H<sub>2</sub>XeO<sub>4</sub> ksenat turşusu sərbəst halda yalnız -20°C -dən aşağı temperaturlarda mövcud olur. Ksenat turşusunun törəmələri - ksenatlar, XeO<sub>3</sub> ilə qələvilərin bir-bəşə qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınır:

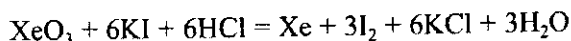


Ksenatlar, xüsusi ilə də BaXeO<sub>4</sub> sulfat turşusunun törəmələrini xatırladır. Bu reaksiya neytral mühitdə sola, qüvvətli əsası mühitdə isə sağa yönəlir və bu zaman MeHXeO<sub>4</sub>, Me<sub>2</sub>XeO<sub>4</sub> başqa, həm də H<sub>6</sub>XeO<sub>6</sub>

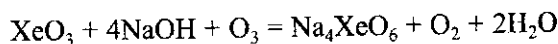
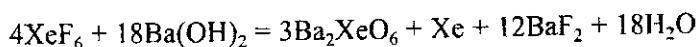


-ortoksenat turşusunun duzları alınır.  $\text{Ba}_3\text{XeO}_6$  suda pis həll olan, davamlı və ancaq  $250^\circ\text{C}$  temperaturda parçalanan maddədir.

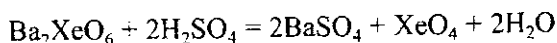
Xe (VI) törəmələri qüvvətli oksidləşdiricilərdir:



Ksenonun (+6) oksidləşmə dərəcəli törəmələrinin disproporsionlaşması yaxud da qüvvətli oksidləşdiricilər ilə oksidləşməsi zamanı Xe (VII) törəmələri - perksestatlar alınır:



Sulu məhlullardan natriumperksestat rəngsiz  $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kristalhidratı şəklində ayrılır. Perksestat turşusu zəif turşu olduğundan onun duzları asanlıqla hidrolizə uğrayırlar. Perksestatların susuz sulfat turşusu ilə qarşılıqlı təsiri zamanı  $\text{XeO}_4$  alınır:



$\text{XeO}_4$  bərk halda hətta  $-40^\circ\text{C}$  temperaturda partlayır. Adi şəraitdə ksenon tetraoksid qaz halında maddə olub, tədricən parçalanır:

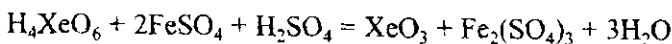
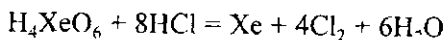


$\text{XeO}_4$  molekulu mərkəzində Xe atomu yerləşmiş tetradrik quruluşla malikdir.

Ksenonun ali oksidləşmə dərəcələri üçün müxtəlif oksoflüoridlər ( $\text{XeO}_2\text{F}_4$ ,  $\text{XeO}_3\text{F}_2$ ,  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  və s.) xarakterdir. Bu maddələr ksenonun flüoridlərinin hidroliz məhsullarıdır.

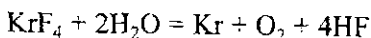
Beləliklə qeyd etmək lazımdır ki, nəcib qazların (ksenon misalında) əsasi-turşu xassələrindəki dəyişikliklər onların oksidləşmə

dərəcəsiindən asılıdır. Eyni zamanda oksidləşmə dərəcəsi artdıqca binar birləşmələrin davamlılığı zəifləyir və bu da onların oksidləşdirici xassələrinin qüvvətlənməsi ilə sıx əlaqədardır. Xe (VIII) törəmələri xüsusi ilə turş mühitdə qüvvətli oksidləşdiricilərdir:



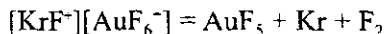
Hal-hazırda nəcib qazlar içərisində ən çox ksenonun valent birləşmələri öyrənilmişdir. Radon təbiətdə çox az rast gəldiyindən və radioaktiv element olduğundan onun kimyası demək olar ki, öyrənilməmişdir.

Kripton ilə ksenonun ionlaşma potensialları müqayisə edildikdə müəyyən olunmuşdur ki, kripton ksenona nisbətən az fəal elementdir. Buna baxmayaraq, ultrabənövşəyi şüalanma və ya elektrik boşalması zamanı kripton flüor ilə kimyəvi reaksiyaya daxil olur. Belə reaksiyalar nəticəsində  $\text{KrF}_2$  və  $\text{KrF}_4$  alınır. Rəngsiz kristal maddələr olan  $\text{KrF}_2$  və  $\text{KrF}_4$ ,  $-78^\circ\text{C}$  temperaturda xeyli davamlı maddə olmaqlarına baxmayaraq, adi şəraitdə öz-özünə Kr və  $\text{F}_2$ -yə parçalanırlar.  $\text{KrF}_4$  suda asanlıqla hidroliz edir:



Kriptonun törəmələrindən davamsız kriptonat turşusu  $\text{KrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  və onun duzları ( $\text{BaKrO}_4$ ) məlumdur. Kriptonun  $\text{KrF}_2$  -yə nisbətən daha davamlı olan  $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$  kompleksi mövcuddur. Bu birləşmə kripton diflüorid ilə Lyuis turşusu xarakterli  $\text{SbF}_5$  ilə qarşılıqlı təsirdən alınır və onun quruluşunu  $[\text{KrF}^+][\text{SbF}_6^-]$  kimi ifadə etmək olar.

Nəcib qazların birləşmələri təkcə nəzəri yox eyni zamanda praktiki əhəmiyyətə də malikdirlər. Onlar çox qüvvətli oksidləşdirici və flüorlaşdırıcı maddələrdir. Belə ki, kripton diflüoridlə qızılın qarşılıqlı təsiri nəticəsində qızılın pentaflüoridi alınmışdır:



**Tətbiqi.** Hal-hazırda təsirsiz və nəcib qazların elm və texnikanın müxtəlif sahələrində tətbiqi daim artmaqdadır. Əldə olunan helium və arqonun təxminən 75%-i metallurjiyada təmiz metalların alınması üçün əridilmə proseslərində, bir sıra yeyinti məhsullarının konservləşdirilməsində inert atmosfer yaratmaq məqsədi ilə istifadə edilir. Onlar eyni zamanda metal konstruksiyaların qaynaq edilməsində də tətbiq edirlər. Neon və kripton elektrovakuum texnikasında gərginlik sabitləşdiricilərində, fotoclementlərdə və bir sıra başqa cihazlarda inert mühit yaratmaq üçün işlədilir.

Nəcib qazlardan elektrik közərmə lampalarının, müxtəlif rənglərlə işıldayan (He-sarı, Ne- parlaq qırmızı, Ar- göy, Kr və Xe - mavi) reklam borularının, mayak və digər işıqlandırıcı qurğuların inert doldurucu ilə təmin edilməsində geniş istifadə edilir.

Sualtı qayıqlarda oksigen- helium qarışığından tənəffüs prosesində, tibbdə boğaz, astma və tənəffüs yollarının bir sıra başqa xəstəliklərinin müalicəsində geniş istifadə edirlər.

Maye helium kriofizika laboratoriyalarında ifrat aşağı temperaturlar əldə etmək üçün soyuducu agent kimi tətbiq edilir.

Xe və Kr birləşmələrindən oksidləşdirici kimi istifadə edirlər. Məsələn  $\text{Br}^- \text{F}_7$  və  $\text{Ag}^- \text{F}_5$  birləşmələrinin sintezi  $\text{KrF}_2$  ilə aparılmışdır.

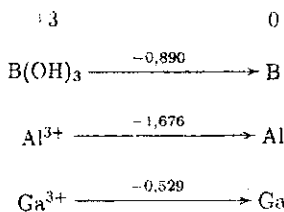
Radonun mikromiqdarları müalicəvi xarakter daşıdığından, ondan təbabətdə "radon vannaları" kimi geniş istifadə edirlər.

## ƏLAVƏLƏR

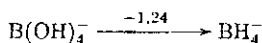
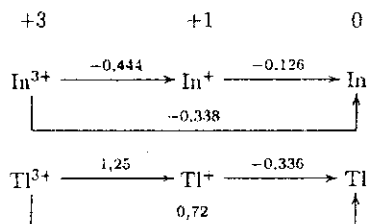
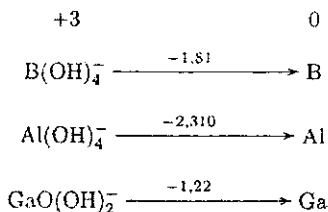
Əlavələr. Standart potensiallar.

p-Blok. 13/IIIA qrupu.

Turş mühit

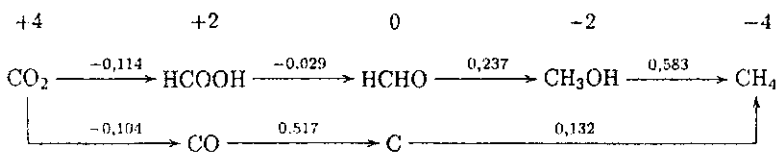


Qələvi mühit

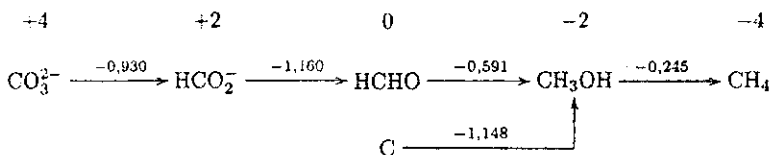


p-Blok. 14/IVA qrupu.

Turş mühit



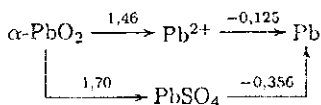
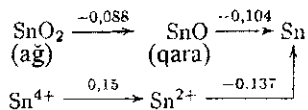
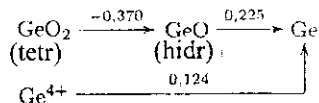
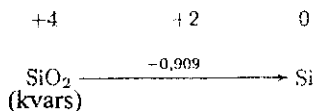
Qələvi mühit



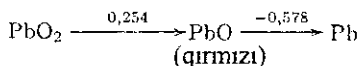
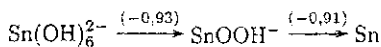
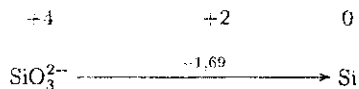
Əlavələr. Standart potensiallar.

p-Blok. 14/IVA qrupu.

Turş mühit

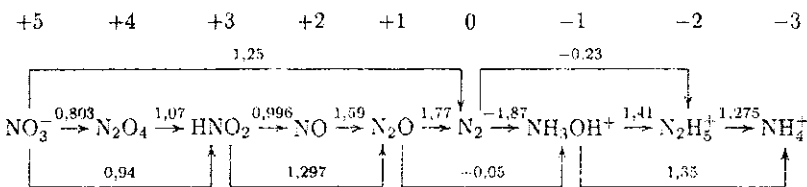


Qələvi mühit

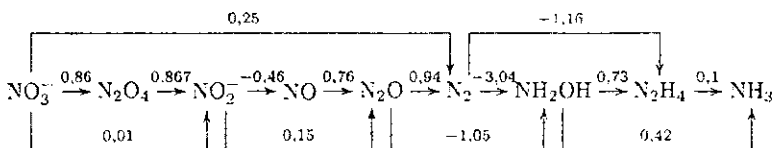


p-Blok. 15/VA qrupu.

Turş mühit



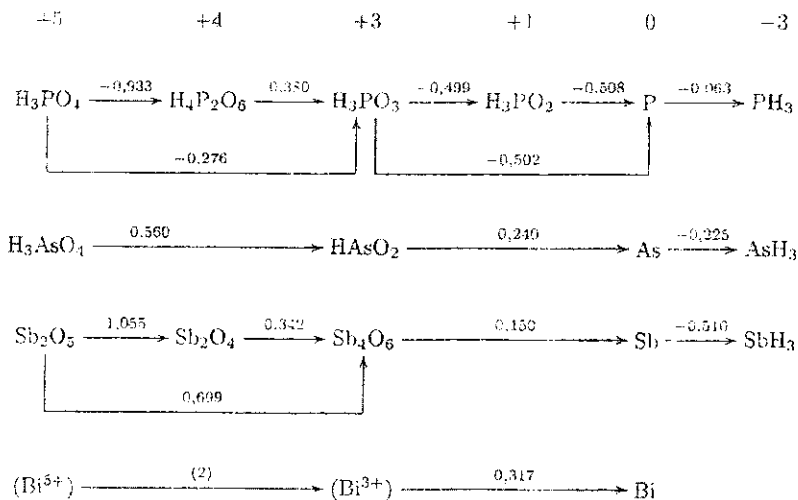
Qələvi mühit



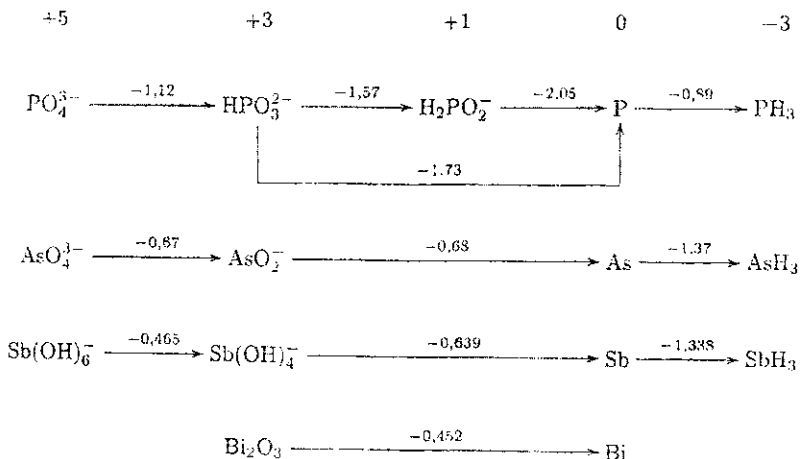
Əlavələr. Standart potensiallar.

p-Blok. 15/VA qrupu.

Tuş mühit



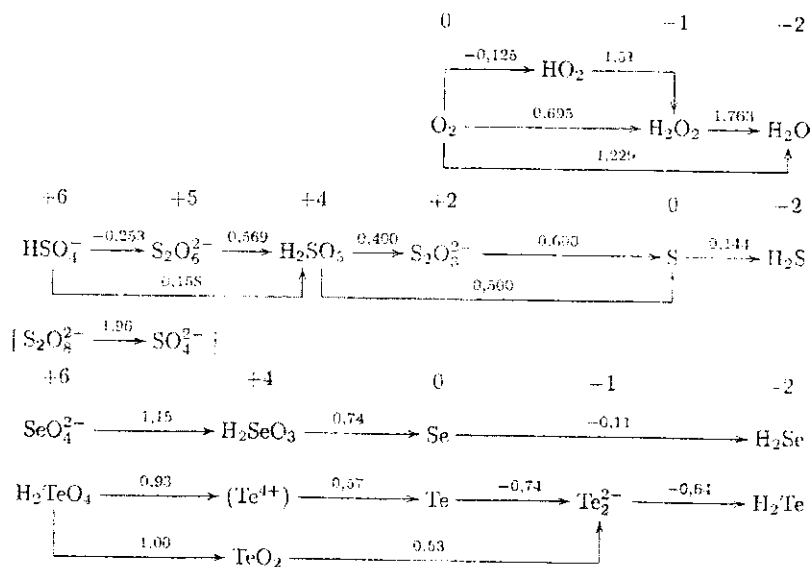
Qələvi mühit



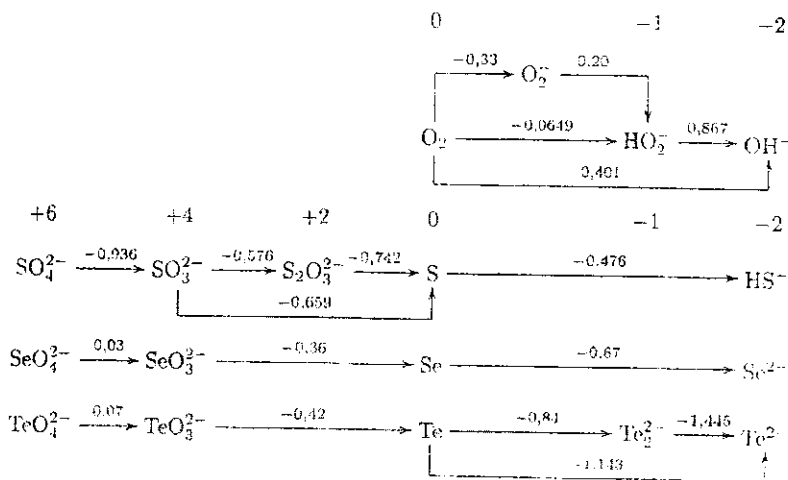
Əlavələr. Standart potensiallar.

p-Blok. 16/VIA qrupu.

Turş mühit



Qələvi mühit



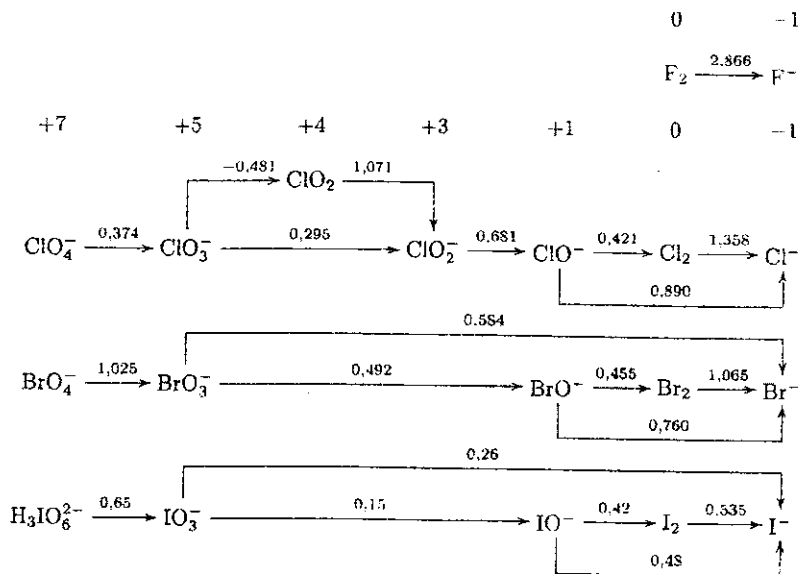




Əlavələr. Standart potensiallar.

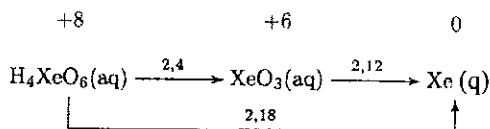
p-Blok. 17/VIIA qrupu.

Qələvi mühit

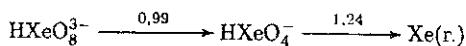


p-Blok. 18/VIIIA qrupu.

Turş mühit



Qələvi mühit



## Ədəbiyyat

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.; Высшая школа, 1998.
2. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия, М.; Высшая школа, 2000.
3. Хауксфорд К., Контебл Э. Современный курс общей химии, Пер. с англ. В 2-х томах. М.; Мир, 2002.
4. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. Пер. с англ. В 2-х томах. М.; Мир, 2004.
5. Суворов Н.С., Никольский Ф.Б. Общая химия, СПб, Химиздат, 2003.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия (строение вещества и реакционная способность). М.; Химия, 1987.
7. Горбунов А.И. и др. Теоретические основы общей химии. М.; изд. МГТУ, 2001.
8. Дей К. Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.; Химия, 1973.
9. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.; Высшая школа, 1985.
10. Зеленин К.Н., Алексеев В.В. химия оющая и биоорганическая. СПб. Химиздат, 2003.
11. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И. и др. Неорганическая химия. Химия элементов. В 2-х томах, М.; Химия, 2007.
12. Хаханина Т.И. Химия окружающей среды. М., Химия, 2008.

## Mündəricat

Ön söz	3
Giriş	5
Qeyri-metalların ümumi xarakteristikası	12
Hidrogen	21
VIIA (17) qrup elementləri	41
Flüor	45
Xlor	55
Brom yarımqrupu elementləri	72
VIA (16) qrup elementləri	83
Oksigen	86
Kükürd	105
Selen yarımqrupu elementləri	132
VA (15) qrup elementləri	143
Azot	145
Fosfor	182
IVA (14) qrup elementləri	207
Karbon	211
Silisiyum	233
IIIA (13) qrup. Bor	249
VIIIA (18) qrup elementləri	265
Əlavələr	280
Ədəbiyyat	

---

Yığılmağa verilib: 05.03.2009. Çapa imzalanıb: 02.04.2009

Formatı: 60×90 1/16. Əla növ kağız. Rizoqraf çap üsulu.

Şerti çap vərəqi: 18,0. Tirajı: 500 nüsxə. Sifariş №75

---

**“Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya” MMC-də çap edilmişdir**