

Ə.B.ƏLİYEV

QEYRÌ-ÜZVÌ KÌMYA

Dərslik

*Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyinin
468 sayılı 15 may 2007-ci il tarixli əmri ilə
təsdiq edilmişdir*

**«Nurlan»
Bakı – 2007**

R.R

546
264

Əli Binnət oğlu Əliyev

kimya elmləri doktoru, professor

Rəyçilər: BDU-nun «Ümumi və qeyri-üzvi kimya» kafedrasının professoru, k.e.d. **M.B.Babəhlı**, AMİU-nun «Kimya» kafedrasının dosenti, k.e.n. **Ş.S.Əhməd**

Ə.B.Əliyev. Qeyri-üzvi kimya. Dərslik.
Bakı, «Nurlan», 2007. – 340 səh.

Dərslik 4 fəsildən ibarətdir. Burada s-, p-, d- və f-elementlərinin və onların birləşmələrinin alınma üsulları, xassələri ətraflı təsvir edilir, onların xalq təsərrüfatında əhəmiyyəti haqqında məlumat verilir. Kitab universitetlərin kimya fakültələrinin bakalavr pilləsində təhsil alan tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur. Dərslikdən magistrantlar, müəllimlər və kimya fənni tədris olunan digər universitetlərin tələbələri də istifadə edə bilərlər.

1802000000
N - 098 - 2007 *Qrifli nəşr*

© «Nurlan», 2007

KİTABIN İÇİNDƏKİLƏR

Elementlər kimyası	5
I FƏSİL. s – Elementlər.....	6
1.1. Hidrogen	6
1.2. Su	13
1.3. Hidrogen-peroksid	24
6 (1.4) IA qrup elementləri.....	28
1.5. IIA qrup elementləri	37
1.6. Berillium.....	39
1.7. Maqnezium	44
11 (1.8) Kalsium yarımqrupu	49
1.9. Suyun codluğu	55
II FƏSİL. p – Elementlər.....	60
2.1. IIIA qrup elementləri.....	60
20 (2.2) Bor	61
2 (2.3) Alüminium	70
2.4. Qallium yarımqrupu.....	78
2.5. IVA qrup elementləri.....	85
2 (2.6) Karbon	86
3 (2.7) Silisium	103
2.8. Şüşə.....	112
2.9. Odadavamlı materiallar	114
2.10. Keramika.....	115
2.11. Yapısdırıcı maddələr	116
2.12. Germanium yarımqrupu.....	119
2.13. VA qrup elementləri.....	129
2 (2.14) Azot	130
2 (2.15) Fosfor	147
2.16. Mineral gübrələr	159
2.17. Arsen yarımqrupu elementləri.....	161
2.18. VIA qrup	172
2.19. Oksigen.....	173
2.20. Kükürd	180
2.21. Selen yarımqrupu elementləri.....	194

2.22.	VIIA qrup elementləri	202
8	2.23. Flüor	203
31	2.24. Xlor	208
41	2.25. Brom yarımqrupu elementləri	219
	2.26. VIIIA qrup elementləri	226

III FƏSİL. d – Elementlər 336

19	(3.1) IIIB qrup elementləri	237
3.2.	IVB qrup elementləri	243
3.3.	VB qrup elementləri	253
3.4.	VIB qrup elementləri	260
3.5.	VIIB qrup elementləri	272
3.6.	VIIIB qrup elementləri. Dəmir yarımqrupu	285
3.7.	Platin elementləri	298
3.8.	IB qrup elementləri	305
3.9.	IIB qrup elementləri	319

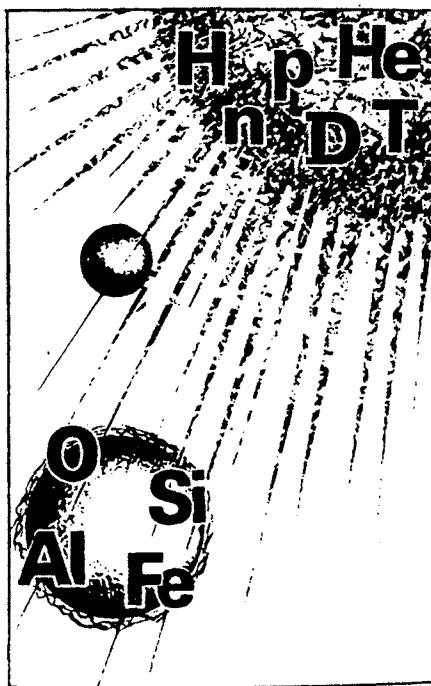
IV FƏSİL. f – Elementlər 328

4.1.	Lantanoidlər	329
4.2.	Aktinoidlər	333

ƏDƏBİYYAT 339

ELEMENTLƏR KİMYASI

K	Ca	S _c	T _i
□	□	○	○



I FƏSİL. S – ELEMENTLƏR

Elektronla tamamlanma prosesi s- yarımsəviyyədə davam edən elementlərə s-elementlər deyilir. s-Elementlər D.İ.Mendeleyevin elementlərin dövri sistemində, hər dövrdə iki element olmaqla bütün dövrlərdə yerləşdiyindən onların sayı 14-dür (IA, IIA qrup elementləri, hidrogen və helium). Hər bir dövr s-elementlə başlanır. s-Elementlərdə valent elektronları atomun xarici kvant təbəqəsində yerləşir (ns^1 və ns^2). Ona görə də onlar birləşmələrdə uyğun olaraq sabit +1 və +2 oksidləşmə dərəcəsi göstərir.

1.1. Hidrogen

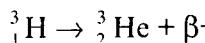
Hidrogen atomu, başqa element atomlarına nisbətən sadə quruluşludur: $1s^1$. Buna baxmayaraq, onun kimyası başqa elementlərə nisbətən sadə olmayıb, bir çox hallarda onlardan fərqlənir. Bu onunla izah olunur ki, hidrogenin yeganə elektronu bilavasitə nüvənin təsir sferasındadır. Hidrogen atomunun elektron təbəqəsinin quruluşundakı bu fərdilik onun hansı qrupa daxil olmasına müəyyənləşdirməkdə çətinlik törədir. Hidrogen əksər birləşmələrdə +1 oksidləşmə dərəcəsi göstərdiyinə və qüvvətli reduksiyaedici xassəyə malik olduğuna görə, onu əvvəllər qələvi metallarla birlikdə birinci qrupa daxil edirdilər. Lakin halogenlərə daha çox oxşarlığıını nəzərə alaraq, hazırda hidrogeni VIIA qrupuna daxil edirlər. Hidrogen sərbəst halda halogenlər kimi ikiatomlu molekuldan ibarət olmaqla yanaşı, flüor və xlor kimi qaz halında olur, halogenlər kimi bir elektron qəbul edərək oksidləşdirici xassə daşıyır. Onun bu xassəsi metallarla əmələ gətirdiyi birləşmələrdə müşahidə olunur.

Hidrogen kimyaçılara “yanan hava” adı ilə hələ XVI əsrda məlum idi. Bu dövrdə Parasels hidrogeni keşf etmiş, 1766-ci ildə isə ingilis alimi Kavendiş tərəfindən sərbəst halda alınmış və xassələri öyrənilərək bir element kimi müəyyən edilmişdir.

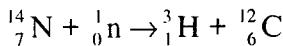
1873-cü ildə Fransa alimi A.Lavuazye suyu analiz edərək onun hidrogen və oksigendən ibarət olduğunu müəyyən etmiş və elementə hidrogenium adı vermişdir (bu da latınca su əmələ gətirən deməkdir).

Təbiətdə tapılması. Hidrogen ən çox yayılmış elementlərdən biri olub, yer qabığının kütlə ilə 1%-ni, atom hesabı ilə isə 17%-ni təşkil edir. Hidrogen sərbəst halda atmosferin üst qatlarında, günəşdə, vulkan püşkürməsi zamanı ayrılan və neft quyularından çıxan qazların tərkibində olur. Günəşdə hidrogen atomar halda (təxminən 90%) olur. Kosmosda onun miqdari oksigenin miqdərindən 2500 dəfə, heliumdan isə 4-5 dəfə artıqdır. Hidrogen birləşmə halında suda, neftdə, təbii qazlarda, eləcə də bitki və canlı orqanizmlərdə olur.

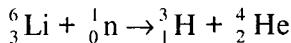
Hidrogenin kütlə ədədi 1, 2 və 3 olan üç izotopu vardır: ${}_1^1\text{H}$ -protium, ${}_1^2\text{H}$ - deyterium (D), ${}_1^3\text{H}$ - tritium (T). Təbii hidrogen ${}_1^1\text{H}$ (99,984%) və ${}_1^2\text{H}$ (0,016%) qarışığından ibarətdir. Tritium radioaktiv izotopdur. Onun yarımparçalanma dövrü 12,26 ildir. Radioaktiv parçalanma nəticəsində tritium β -hissəcik itirərək kütłə ədədi üçə bərabər olan helium izotopuna çevrilir:



Atmosferdəki hidrogendə 4-10 % tritium olur. Bu miqdardan kosmik şüaların təsiri ilə baş verən nüvə reaksiyaları əsasında əmələ gəlir:

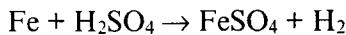
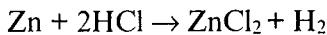


Tritium sünə yolla aşağıdakı nüvə reaksiyası əsasında alınır:

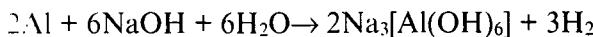


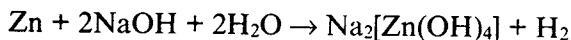
Alınması. Laboratoriyyada hidrogeni aşağıdakı üsullarla alırlar:

1. Sink və ya dəmirə duru xlorid və sulfat turşuları ilə təsir etməklə:

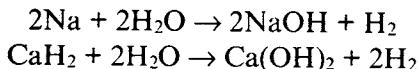


2. Amfoter xassəli metallara qələvi məhlulları ilə təsir etməklə:



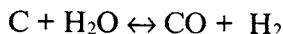


3. Qələvi və qələvi-torpaq metallara, eləcə də onların hidridlərinə su ilə təsir etməklə:



Sənayedə hidrogeni almaq üçün aşağıdakı üsullardan istifadə edirlər:

1. Su buxarı ilə kömürün konversiyasından: közərdilmiş kömürün üzərindən su buxarı keçirdikdə karbon -monoooksid və hidrogen qazlarının qarışığı alınır:

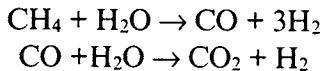


Əmələ gələn qaz qarışığına su qazı deyilir. Su qazını su buxarı ilə birlikdə 500°C-də katalizator Fe_2O_3 (fəallaşdırıcı Cr_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O əlavələrlə) üzərindən keçirdikdə reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

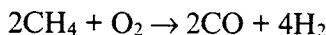


Göstərilən proses su qazının konversiyası adlanır (konversiya çevrilmə deməkdir). Konversiya üsulu ilə hidrogen almaq üçün generator qazından da istifadə etmək olar. İstehsal olunan hidrogenin 50%-dən çoxu konversiya üsulu ilə alınır.

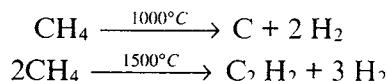
2. Su buxarı ilə metanın konversiyasından: nikel katalizatorunun iştirakı ilə 800°C-də təbii qaza su buxarı ilə təsir etdikdə hidrogen alınır:



Hidrogen metanın oksigenlə konversiyasından da alınır:

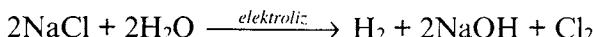


3. Metanın termiki parçalanmasından:

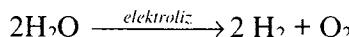


4. Koks qazının və neft emalı qazlarının soyudulmasından: bu qazları -196°C -ə qədər soyutduqda hidrogendən başqa bütün qazlar maye halına keçir.

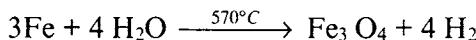
5. Natrium-xloridin suda məhlulunun elektrolizindən:



6. Suyun elektrolizindən:



7. Dəmirə su buxarı ilə təsir etməklə:

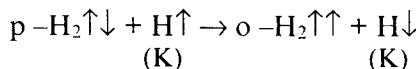


Xassələri. Rəngsiz, iysiz, dadsız qazdır; havadan $14,5$ dəfə yüngüldür; təzyiq altında və -240°C -dən aşağı temperaturda soyutduqda mayeyə çevrilir; ərimə temperaturu -259°C , qaynama temperaturu isə -253°C -dir. 0°C -də 100 həcm suda $2,15$ həcm, 20°C -də isə $1,82$ həcm hidrogen həll olur; nikel, platin və palladium kimi metallarda həll olması nəticəsində bərk məhlul əmələ gəlir. Adı şəraitdə 1 həcm palladium 900 həcm hidrogen udur. Temperatur artdıqda hidrogenin həll olması bir sıra metallarda (dəmir, mis, nikel, platin) artır, bəzilərində (niobium, tantal, titan, sirkonium, palladium) isə azalır.

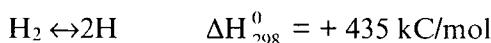
Hidrogenin molekulunda olan protonlar öz oxu ətrafında eyni və ya bir-birinə əks istiqamətdə hərəkət etdiklərindən onun molekulları iki formada olur: orto-hidrogen (o-H_2) (ərimə temperaturu $-259,20^\circ\text{C}$, qaynama temperaturu $-252,76^\circ\text{C}$) və para -hidrogen (p-H_2) (ərimə temperaturu $-259,32^\circ\text{C}$, qaynama temperaturu $-252,89^\circ\text{C}$). Para-hidrogenin molekulunda protonların spinləri antiparalel, orto-hidrogendə isə paraleldir. Bərk halda para-hidrogen kristallarının sıxlığının kiçik olması onun aşağı temperaturda

istilik tutumunun orto-hidrogenə nisbətən azalmasına səbəb olur. Hidrogen adı şəraitdə 3 hissə orto- və bir hissə para-hidrogendən ibarətdir (~75% və ~25%).

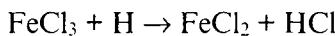
Atomar hidrogenin katalizator kimi təsiri ilə para-hidrogen orto-hidrogenə çevrilir:



Hidrogenin istilikkeçirmə qabiliyyətinin yüksək olması, onun hərəkət sürətinin böyük olması ilə əlaqədardır. Belə ki, qızdırılmış əşya hidrogen mühitində havaya nisbətən 7 dəfə tez soyuyur. Hidrogeni volfram elektrodları arasında yaradılmış elektrik qövsündən keçirdikdə atomlara ayrılır və bu zaman çoxlu enerji udulur:



Kimyəvi reaksiyalarda hidrogen əmələ gələn anda atom halında olur. Məsələn, dəmir 3-xloridin məhluluna hidrogen buraxdıqda heç bir dəyişiklik müşahidə olunmur. Lakin məhlula bir qədər xlorid turşusu ilə kiçik sink parçası əlavə etdikdə sinkin turşuda həll olması nəticəsində əmələ gələn atomar hidrogen dəmir 3-xloridi reduksiya edir. Reaksiyanın gedisi rəng dəyişikliyi ilə müşahidə edilir:



Eyni reaksiya kalium-permanqanat məhlulunda da baş verir. Məhlula sink və sulfat turşusu əlavə etdikdə rəngsizləşir:

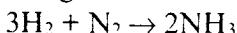


Adı şəraitdə hidrogen az fəal elementdir və yalnız flüorla birləşir. Reaksiya hətta qaranlıqda belə sıddətli gedir. Temperatur artdıqda hidrogenin atomları arasındaki rabitə zəifləyir və bununla əlaqədar olaraq onun kimyəvi fəallığı artır. Buna görə də qızdırıldıqda və ya günəş işığının təsiri ilə hidrogenin xlorla reaksiyası o qədər sürətlə gedir ki, proses partlayışla nəticələnir. Müəyyən temperatur şəraitində hidrogen yodla da birləşir. Lakin proses

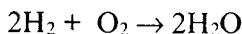
dönen olduğundan axıra qədər getmir. Hidrogeni əridilmiş kükürddən keçirdikdə hidrogen-sulfid alınır:



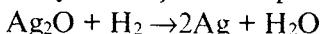
Katalizator, temperatur və təzyiq şəraitində hidrogen azotla birləşərək ammonyak əmələ gətirir:



İki həcm hidrogenlə bir həcm oksigenin qarışığını yandırıldıqda reaksiya partlayışla gedir. Buna görə də bu qarışığa «guruldayıcı» qaz deyilir. Platin katalizatorunun iştirakı ilə reaksiya adı şəraitdə gedir:

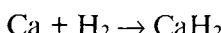


Qızdırıldıqda hidrogen bir çox metal oksidlərini reduksiya edir və reaksiya nəcib metallarla daha asan gedir. Məsələn, gümüş 1-oksidinin reduksiyası adı şəraitdə aparılır:



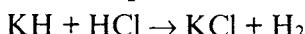
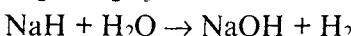
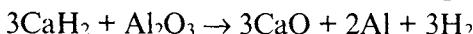
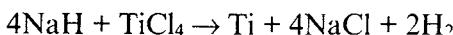
Yuxarıda göstərilən bütün reaksiyalarda hidrogen özünü reduksiyaedici kimi apararaq +1 oksidləşmə dərəcəsi göstərir.

Hidrogen metallarla reaksiyada oksidləşdirici xassə daşıyır və bu halda bir elektron qəbul edərək mənfi yüklü iona çevirilir:

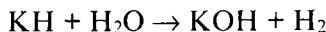


Göstərilən reaksiya qızdırılmış və ya közərdilmiş metal üzərindən hidrogen keçirdikdə gedir və əmələ gələn birləşmələrə hidridlər deyilir. Hidridləri 3 qrupa böylürələr.

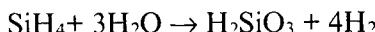
1. Fəal metalların hidridləri. Bunları IA və IIA qrup elementləri əmələ gətirir. Hidridlər ion rəbitəsi hesabına əmələ gələn, istiliyi və elektri ki yaxşı keçirən duzabənzər kristal maddələrdir. IA qrupu metallarının hidridləri quruluşuna görə natrium-xloridə oxşayır. İon rəbitəli hidridlər qüvvətli reduksiyaedilərdir:



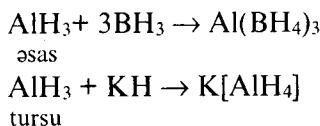
Hidridlərin su ilə reaksiyasından çöl şəraitində hidrogen almaq üçün istifadə olunur. İon rəbitəli hidridlər əsasi xassə daşıyır:



2. p-Elementlərin hidridləri. Bunları IVA, VA, VIA, VIIA və IIIA qrupu elementlərindən bor, alüminium və qallium əmələ gətirir. Kovalent rabitə hesabına əmələ gələn bu hidridlər turşu xassəli birləşmələrdir:



p-Elementlərin hidridlərindən bəziləri amfoter xassə daşıyır:

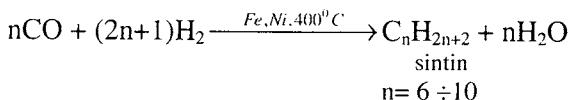


3. d- və f-elementlərin metalabənzər hidridləri. d- və f-elementlərin hidridləri (VH , NbH , TiH_2 , HfH_2 , UH_3 , PaH_3) intermetallik birləşmələrdir. Həmin hidridlər bərk halda kövrək maddələrdir.

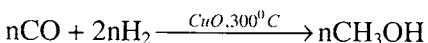
Tətbiqi. Hidrogen yandıqda alovun temperaturu $1000^{\circ}C$ olur. Hidrogeni xüsusi lampalarda oksigenlə qarışdırıb yandırıldıqda isə temperatur $2600^{\circ}C$ -yə çatır və bundan metalların kəsilməsində, qaynaq edilməsində istifadə olunur. Hidrogen ammonyak, metil spirti, xlorid və sianid turşularının sintezində, habelə bitki yağlarının hidrogenləşdirilməsində geniş tətbiq olunur. Yüksək təzyiq altında və 450 - $500^{\circ}C$ -də daş kömürə hidrogenlə təsir etdiqdə əmələ gələn neftəbənzər maddədən benzin, kerosin və sürtgü yağıları hazırlanır. Proses kömürün bergenizasiyası adlanır (Berqius-üsulu təklif edən mühəndisin adıdır). Maye hidrogen raket texnikasında və reduksiyaedici kimi metallurgiyada istifadə olunur.

Hidrogenin istifadəsinin geniş perspektivləri vardır. Hidrogen ya yandırılması, ya da yanacaq elementlərində istifadəsi hesabına ən yaxşı enerji mənbəyidir. Hesablanmışdır ki, hidrogenin boru kəmərlərinə verilməsinə sərf olunan enerji itkisi, elektrik naqillərin-dəkindən azdır. Onun yanması zamanı su alınır, bu da ekoloji cəhətdən yararlıdır. Hidrogen yanacaq kimi avtomobil və aviasiya mühərriklərində istifadə edilə bilər. Ondan yanacaq kimi istifadə edilməsinin yeni üsulları öyrənilir.

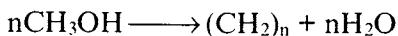
Hidrogen su qazının tərkib hissəsi kimi qiymətli xammaldır. Ondan sintetik benzin alınır:



Sintetik benzinin alınmasının başka sxemi də təklif olunur:



Turşu xassəli seolit katalizatorundan istifadə etməklə metanoldan 90% şaxələnmiş alkanlar, alkenlər və aromatik karbohidrogenlərin qarışığı alınır:



Bu yolla alınan benzinin (sintinin) oktan ədədi 90-100 olur.

1.2. Su

Su 11,11% hidrogendən və 88,89% oksigendən ibarətdir. Təbiətdə ən geniş yayılmış maddə olmaqla su yer səthinin 3/4 hissəsini və ya 71% -ni təşkil edir ki, bu da okean, dəniz, göl, çay sularından və buzlaqlardan ibarətdir. Bundan başqa su torpaqda, mineralların tərkibində, dağ süxurlarında, yer altında və buخار şəklində havada olur. Yer kürəsində suyun ümumi kütləsi $2 \cdot 10^{18}$ t hesab edilir.

Təbiətdə su daima dövr etdiyindən və yaxşı həllədici olduğundan onun tərkibində həll olmuş şəkildə müxtəlif maddələr olur. Məsələn, dəniz sularında kütlə ilə 3,5%-ə qədər müxtəlif duzlar var və bunların çox hissəsini natrium-xlorid təşkil edir.

Təbii sulardan nisbətən təmiz olanı yağış suyudur. Bununla belə yağış suyunun tərkibində, az da olsa, həll olmuş şəkildə oksigen, karbon qazı və müxtəlif mikroorqanizmlər olur. Qalan suların tərkibində karbonatlar, xloridlər, nitratlar, fosfatlar, silikatlar və başqa duzlar vardır. Suyun tərkibində olan maqnezium və kaliumun xlorid, sulfat və hidrokarbonat duzları ona codluq verir.

Suyu kənar maddələrdən təmizləmək üçün müxtəlif üsullar dan istifadə edirlər. Məsələn, su buxarını soyuducudan keçirdikdə o, kondensləşərək təmizlənmiş halda qəbulədicilərə toplanır. Belə

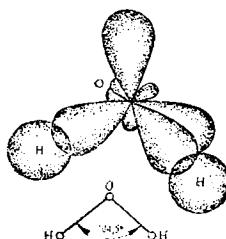
suya distillə edilmiş su deyilir. Bundan müxtəlif dərmanların, kim-yəvi reaktivlərin hazırlanmasında və akkumulyatorlarda istifadə olunur.

Suyu həll olmayan asılıqlardan təmizləmək üçün onu ya iri çənlərdə saxlayıb duruldu, yaxud xüsusi qurğularda süzgəc rolunu oynayan qalın qum təbəqəsindən keçirirlər. Prosesi sürətləndirmək üçün suya bir qədər alüminium-sulfat əlavə edilir ki, bunun da hidrolizi nəticəsində əmələ gələn alüminium-hidroksid suda olan kənar qarışıqları adsorbsiya edərək suyu təmizləyir.

Məişətdə işlədilən su istifadəyə verilməzdən əvvəl xlorla dezinfeksiya edilir. Bir ton suyun tam sterilizə olunması üçün təxminən 0,7 q xlor sərf olunur. Suyun zərərsizləşdirilməsi üçün ozondan da istifadə olunur. Bu üsul daha əlverişlidir. Bir ton suyu tam zərərsizləşdirmək üçün bir qrama qədər ozon tələb olunur.

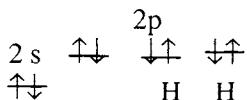
Bitki və canlı orqanizmlərin həyat fəaliyyətində suyun rolu böyükdür. Təbiətdə və canlı orqanizmlərdə baş verən proseslərin çoxu suyun iştirakı ilə gedir. Bitki və heyvanlarda orta hesabla 50%-dən çox, insan orqanizmində isə 65%-ə qədər su olur. İnsanın suya olan gündəlik tələbatı orta hesabla 2,5-4 litirdir.

Su molekulunun quruluşu. Məlumdur ki, oksigen atomunun sonuncu elektron təbəqəsində iki qoşlaşmamış valent elektronu vardır və bunların buludları (orbitalları) bir-birinə perpendikulyar olmaqla 90° bucaq altında yerləşir. Odur ki, onların əmələ gətirdiyi kimyəvi rabitə də eyni bucaq altında olmalıdır. Lakin suyun molekulundakı O – H rabitəsi polyar olduğundan eyni yüklü hidrojen ionları bir-birini dəf edərək həmin bucağı $104,5^{\circ}$ -yə qədər genişləndirirlər. Buna valent bucağının genişlənməsi effekti deyilir (Şəkil 1.1).

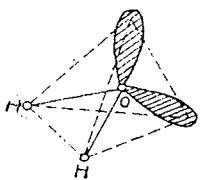


Şəkil 1.1. Su molekulunun quruluşu

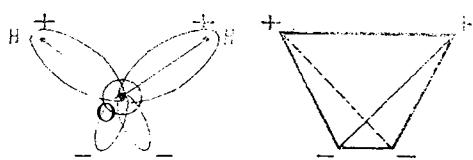
Su molekulunda rabbitenin əmələ gəlməsində oksigen atomunun iki elektronu iştirak edir:



Oksigenin xarici elektron təbəqəsində qoşalaşmamış elektronlardan başqa, istifadə olunmamış iki elektron cütü yerləşir. Hibridləşmə nəzəriyyəsinə əsasən oksigenin bütün valent orbitalları öz elektronları ilə birlikdə hibridləşmədə iştirak edə bilər. Beləliklə, hibridləşmədə oksigenin bir s- və üç p- orbitalı iştirak edirə, natiçədə dörd hibrid orbitalı əmələ gəlir. Buna sp^3 -hibridləşmə deyilir. sp^3 -Tipli hibridləşmiş orbitallar fəzada düzgün tetraedrin təpələrinə doğru yönəlmüş olur və onların arasındaki bucaq təxminən 109° təşkil edir (şəkil 1.2).



Şəkil 1.2. Su molekulunda hibridləşmiş sp^3 -elektron buludlarının vəziyyəti



Şəkil 1.3. Su molekulunda elektronların paylanması

Oksigen atomunda olan 1s-orbitalını da nəzərə almaq şərtilə suyun molekulundakı elektron buludlarının vəziyyətini 1.3-cü şəkildəki kimi göstərmək olar.

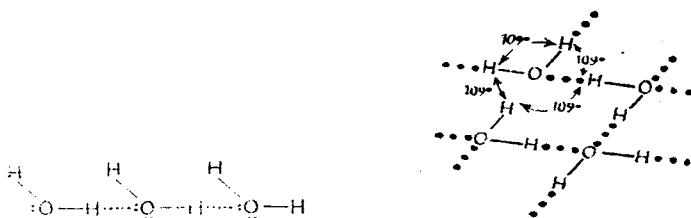
Məlumdur ki, suyun molekulu üç atom nüvəsindən və 10 elektrondan ibarətdir. Bunlardan oksigen atomunun 1s -orbitalında yerləşən elektron cütü onun nüvəsi ətrafında çevrə şəklində göstərilmişdir. Qalan dörd elektron cütünün buludları isə tetraedrin dörd təpəsinə doğru yönəlmüşdir. Bunlardan iki elektron cütü O-H rabbitələrinin yaranmasına sərf olunur. O-H rabbitəsi polyar olduğundan tetraedrin iki təpəsi müsbət, istifadə olunmamış iki elektron cütü isə yalnız oksigen atomuna aid olduğundan və elektron cütlerinin oksigen atomu tərəfindən cəzb edildiyindən tetraedrin digər iki təpəsi mənfi yüklənmiş olur.

Xassələri. Təmiz su nazik təbəqə şəklində rəngsiz, qalın halda isə mavi rəngdədir, adı atmosfer təzyiqində 0°C -də donur, 100°C -də isə qaynayır, elektri ki pis keçirir. Temperatur aşağı düşdükcə əksər mayelərin sıxlığı artdığı halda, su $+4^{\circ}\text{C}$ -də (dəqiq $3,98^{\circ}\text{C}$) maksimum sıxlığa malik olur. Bundan aşağı və yüksək temperaturda suyun sıxlığı azalır.

Su buz halına keçdikdə həcmi genişlənir. Buna görə də buzun sıxlığı suyun sıxlığından azdır. Bu hal bərkimə prosesində buzun daxilində əmələ gələn boşluqlarla izah edilir. Müəyyən edilmişdir ki, 92l suyun həcmi $+4^{\circ}\text{C}$ -də genişlənərək 100l olur. Deməli, buzun sıxlığı $0,92$ -dir. Odur ki, buz suya nisbətən yüngüldür. Suyun belə anormal xüsusiyyətlərinin təbiət üçün əhəmiyyəti olduqca böyükdür. Əgər buz sudan ağır olsaydı, onda qış fəslində və yerin soyuq iqlimli qurşaqlarında yerləşən su hövzələrinin hamisi başdan-başa buz kütləsinə çevrilərdi. Bu isə suda yaşayan canlı orqanizmlərin və bitkilərin məhv olmasına səbəb olardı.

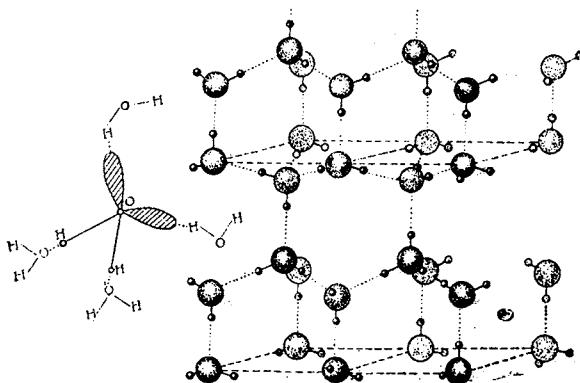
Su bütün maye və bərk maddələrdən fərqli olaraq, yüksək istilik tutumuna malikdir. Buna görə də, su hövzələri bir növ istilik akkumulyatoru rolunu oynayır və yer kürəsində temperaturu tənzim edir: yay fəslində istiliyi udur, qışda isə tədricən ətraf mühitə verir. Belə ki, 1 m^3 suyun 1°C soyuması nəticəsində ayrılan istilik təxminən 3000 m^3 havanı 1°C qızdırı bilir. Bu səbəbə görə böyük su hövzələri olan yerlərdə istər qış və yay fəsillərində, istərsə də gecə və gündüz atmosferdə kəskin temperatur fərqi müşahidə edilmir.

Suyun kütlə ilə tərkibi göstərir ki, onun sadə formulu H_2O -dur. Suyun molekul kütləsini su buxarının sıxlığına əsasən təyin etdikdə də alınan nəticələr H_2O sadə formuluna uyğun gelir. Lakin suyun qaynama temperaturuna yaxın temperaturda buxarin sıxlığı nisbətən böyük olduğundan, onun molekul kütləsi 18-dən bir qədər çox olur. Maye suyu münasib həllədicidə həll edib molekul kütləsini krioskopiya üsulu ilə təyin etdikdə də fərqli nəticə alınır. Bu faktlar göstərir ki, suyun tərkibində sadə H_2O molekulları ilə yanaşı, $(\text{H}_2\text{O})_x$ formulu ilə ifadə olunan molekullar da mövcuddur. Maddənin kimyəvi xassələrinə təsir göstərməmək şərtilə sadə molekulların birləşərək nisbətən iri molekullar əmələ gətirməsi *assosiasiya* adlanır. Ümumiyyətlə, molekulların assosiasiyası onların polyarlığı ilə əlaqədardır. Polyar molekullar özlərinin əks işarəli qütbləri ilə bir-birinə yaxınlaşaraq ikiləşmiş, üçləşmiş və daha iri molekullar əmələ gətirir (şəkil 1.4).



Şəkil 1.4. Polyar su molekullarının assosiasiyası

Su molekullarının assosiasiyası hidrogen rabitəsinin hesabına baş verir. Məlumdur ki, hidrogen elektromənfiyi çox olan atomlarla birləşdikdə yegana elektronunu rabitə əmələ getirmək üçün sərf edərək müsbət yüklü iona çevirilir. Odur ki, o başqa atomların elektron təbəqələri tərəfindən cəzb edilərək onunla rabitə əmələ getirir. Məsələn, suda hər bir su molekulu iki qonşu su molekulunun oksigen atomu ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirir. Buzda suyun digər iki molekulu mərkəzi molekulun oksigen atomu ilə birləşir və beləliklə, suyun hər molekulu dörd qonşu su molekulu ilə hidrogen rabitəsi vasitəsilə birləşmiş olur (Şəkil 1.5).



Şəkil 1.5. Buzda su molekullarının hidrogen rabitəsi ilə assosiasiyası

Suyu başqa mayelərdən fərqləndirən xüsusiyyətlər, onun molekullarının assosiasiyası ilə izah edilir. Suyu qızdırıldıqda hidrogen

rabitələri qırılır və molekulların sıxlaması nəticəsində suyun həcmi kiçilir. Nəhayət, $+4^{\circ}\text{C}$ -də su ikişmiş molekullardan ibarət olur. İkişmiş molekullarda mövcud olan iki hidrogen rabitəsi suyun maksimum sıxlığını təmin edir. Suyun istilik tutumunun yüksək olması da eyni hadisə ilə izah edilir. Məlumdur ki, dissosiasiya prosesi istiliyin udulması ilə gedir. Suyu qızdırıldıqda sərf edilən istilik təkcə temperaturun artmasına deyil, həm də hidrogen rabitəsinin qırılmasına sərf edildiyi üçün (təxminən 25 kJ/mol) su nisbətən yüksək temperaturda qaynayır.

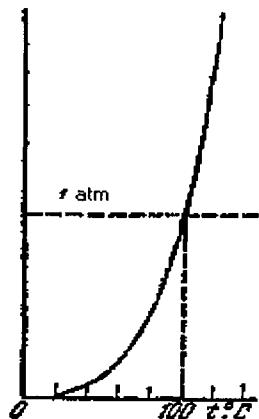
Su, müəyyən temperatur və təzyiqdə bir-birinə keçə bilən üç aqreqat halda mövcud ola bilər: maye, bərk (buz) və qaz (buxar) halında. Maye ilə dinamik tarazlılıqda olan buxara *doymuş buxar* deyilir. Buxarlanma endotermik proses olduğundan suyu buxar halına keçirmək üçün temperaturu artırmaq lazımdır. Məsələn, 100°C -də 1 mol suyun buxar halına keçməsi üçün $40,5 \text{ kJ}$ istilik sərf olunur.

Bütün mayelərdə olduğu kimi suyun da doymuş buxarının təzyiqi temperaturdan asılı olaraq dəyişir. Həm də buxar təzyiqi atmosfer təzyiqinə bərabər olduqda maye qaynayır. Suyun doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığı 1.6-ci şəkildə göstərilmişdir.

1.1-ci cədvəldə müxtəlif temperaturda doymuş su buxarının təzyiqi və rilmışdır.

Adi atmosfer təzyiqində su 100°C -də qaynayır. Təzyiq artdıqda suyun qaynama temperaturu artır. Məsələn, su 2 atm. təzyiqində $+121^{\circ}\text{C}$ -də, 10 atm. təzyiqində isə $+180^{\circ}\text{C}$ -də qaynayır. Əksinə, təzyiq aşağı düşdükdə suyun qaynama temperaturu azalır. Belə ki, vakuumda ($0,012 \text{ atm}$) su $+10^{\circ}\text{C}$ -də, dəniz səviyyəsindən 5170 m yüksəklikdə isə $+82,9^{\circ}\text{C}$ qaynayır.

Maddənin eyni vaxtda maye və bərk halda mövcud olduğu temperatura donma temperaturu deyilir. Su adı atmosfer təzyiqində, 0°C -də donur və



Şəkil 1.6 Suyun doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığı

bu zaman həcmi genişlənir. Bunun nəticəsində qışda su kəmərlərinin və məişətdə istifadə olunan kiçik su hovuzlarının sıradan çıxması halları baş verir.

Cədvəl 1.1
Müxtəlif temperaturda doymuş su buxarının təzyiqi

Temperatur, °C	Su buxarının təzyiqi, mm.c.s.	Temperatur, °C	Su buxarının təzyiqi, mm.c.s.
0	4,6	50	92,5
10	9,2	60	149,0
20	17,5	70	234,0
30	31,8	80	355,0
40	55,3	100	760,0

Tarazlıq halında olan su \leftrightarrow buz sistemində buzun həcmi eyni miqdarda suyun həcmindən çox olduğundan Le-Şatelye prinsipinə əsasən təzyiq artdıqda tarazlıq sola tərəf yerini dəyişməlidir. Bu o deməkdir ki, təzyiq artdıqda buz 0°C -dən aşağı temperaturda əriməlidir. Həqiqətən də təzyiqin 130 atm . artırılması buzun ərimə temperaturunu 1°C aşağı salır. Lakin təzyiq 2000 atm .-dən yüksək olduqda buzun ərimə temperaturu artır. Məsələn, 21700 atm . təzyiq altında buz $+76^{\circ}\text{C}$ əriyir və buna görə də «isti buz» adlanır.

Kənar qarışqlardan təmizlənmiş saf suyu çalxalamadan -70°C temperatura qədər soyutmaq mümkünündür. Buna *ifrat soyudılmış* su deyilir. Su bu halda davamsız olur və içərisinə kiçik buz kristalı daxil etdikdə dərhal buza çevrilir.

Suda həll olmuş qazları tamamilə çıxarmaq şərtilə onun qaynama temperaturunu 100°C -dən xeyli yüksək temperatura çatdırmaq olar. Təcrübədə bəzi mayeləri 200°C -dən artıq temperatura qədər qızdırmaq mümkün olmuşdur. Belə şəraitdə maye «təkanla» qaynayır. Bunun qarşısını almaq üçün mayenin içərisinə nazik şüə kapılıyalar salınır və bununla da qaynama prosesi tənzim edilir.

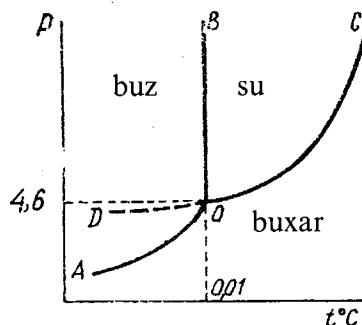
Suyun kritik temperaturu $218,5\text{ atm}$. təzyiqində $374,2^{\circ}\text{C}$ -dir. Kritik temperaturun mövcud olması 1860 -ci ildə D.Mendeleyev tərafından müəyyən edilmişdir. O, göstərmışdır ki, kritik nöqtədən yüksək temperaturda maddə maye halda qala bilməz. 1869 -cu ildə Endrius qazların xassələrini öyrənərkən eyni nəticəyə gəlmışdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, buz da su kimi buxarlanır. Məsələn, yaş palтарın hətta şiddətli şaxtada quruduğu məlumdur. Müəyyən edilmişdir ki, qarın təxminən $30\%-i$ buxarlanır. Lakin buzun bu-

xarlanması suya nisbətən yavaş gedir ki, bu da aşağı temperaturlarda buzun üzərindəki su buxarının təzyiqinin çox kiçik olması ilə izah edilir. Məsələn, -50°C -də buzun üzərindəki su buxarının təzyiqi $0,03\text{ mm civə sütununa}$ bərabərdir.

Buzun xassələrindən biri də onun plastikliyidir. Buna görə də yüksək təzyiq altında buz kristal halını dəyişmədən axa bilər. Buzun bu xassəsi onun kristal təbəqələri arasındaki əlaqənin zəif olması ilə izah edilir. Lakin buzun kristal üçün deyilən təbəqə anlayışı şərti xarakter daşıyır, çünki o, təbəqəli quruluşuna görə slyuda və ya qrafitə oxşamır. Buzun bu xassəsinə dağ buzlaqlarının sürüşməsini misal göstərmək olar. Buz, su və buxar bir-birilə tarazlıq halında olduqda heterogen sistem əmələ gəlir və onlar sistemin üç müxtəlif fazasının mövcud ola biləcəyi şəraiti təyin etmək üçün hal diaqramları tərtib edilir.

Suyun hal diaqramı 1.7-ci şəkildə verilmişdir. Diaqramın bütün sahəsi üç hissəyə bölünmüştür. Bunların hər biri sistemin yalnız bir fazasının davamlılıq şəraitinə uyğun gəlir. Həmin sahələri bir-birindən ayıran xətlər isə iki fazonun davamlı olduğu temperatur və təzyiq şəraitinini, yəni onlar arasındaki tarazlıq halını əks etdirir.



Şəkil 1.7. Suyun hal diaqramı

OC əyrisi	$\text{su} \leftrightarrow \text{buxar}$
OB əyrisi	$\text{buz} \leftrightarrow \text{su}$
OA əyrisi	$\text{buz} \leftrightarrow \text{buxar}$
OD əyrisi	ifrat soyudulmuş su \leftrightarrow buxar

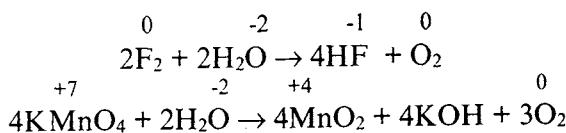
OA və OC əyriləri uyğun olaraq buz və su üzərindəki doymuş buxarın təzyiqini göstərir. «O» nöqtəsində əyrilərin üçü də kəsişir. Bu nöqtədə üç fazanın üçünün də buxar təzyiqi $0,01^{\circ}\text{C}$ -də 4,6 mm. civə sütununa bərabər olduğu üçün onlar uzun müddət birlikdə qala bilər. Başqa sözlə dessək, həmin nöqtədə üç faza arasında davamlı tarazlıq yaranır. Buna görə də bu nöqtəyə suyun üçlü nöqtəsi deyilir.

Üçlü nöqtəyə uyğun gələn təzyiq atmosfer təzyiqindən az olduqda bərk maddəni qızdırıldıqda əvvəl o maye halına keçir, sonra isə buxarlanma prosesi başlanır. Əksinə, həmin təzyiq atmosfer təzyiqindən çox olduqda maddə bərk haldan birbaşa qaz halına keçir. Buradan belə nəticə çıxır ki, maddənin sublimasiya olunması üçün onu yüksək təzyiq altında qızdırmaq lazımdır.

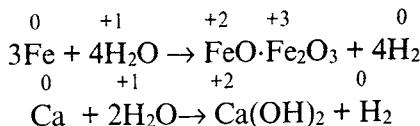
Hal diaqramını başqa maddələr üçün də qurmaq olar. Bu isə fazalar arasındaki tarazlığın hansı şəraitdə davamlı olmasını müəyyən etməyə imkan verir.

Suyun molekülləri adı şəraitdə davamlı olur, 1000°C -dən yüksək temperaturda isə hidrogenə və oksigenə parçalanır. Temperaturun təsiri nəticəsində maddənin parçalanmasına termiki disosiasiya deyilir. Suyun termiki disosiasiyası endotermik proses olduğundan, temperaturun artması onun parçalanmasını sürətləndirir. Məsələn, 5000°C suyun parçalanması partlayışla gedir.

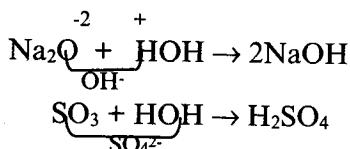
Şəraitdən asılı olaraq su həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici xassə daşıyır. Ona qüvvətli oksidləşdiricilərlə (F_2 , KMnO_4 və s.) təsir etdikdə reduksiyaedici xassə göstərir:



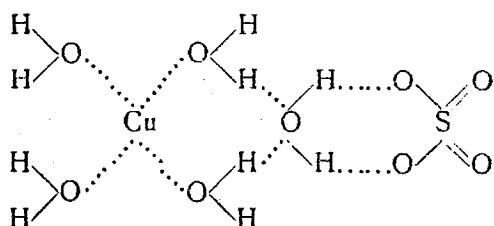
Su metallarla reaksiyaya girdikdə oksidləşdirici xassə daşıyır:



Su başqa maddələrlə üç növ qarşılıqlı təsirdə (ion, koordinasiya və adsorbsiya) ola bilər. İon tipli birləşmələr suyun bir sıra əsası və ya turşu oksidləri ilə qarşılıqlı təsirindən alınır:



Turşu və hidroksidlərin tərkibinə daxil olan su konstitusion su adlanır. Oksidlərin su ilə birləşməsi ekzotermik proses olduğu üçün, alınan birləşmələr davamlı olur. Suyun molekulları dipollar-dan ibarət olduğu üçün bir sıra birləşmələrdə, xüsusilə duzlarda, metal ionları tərəfindən cəzb olunaraq kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Tərkibinə su molekulları daxil olan kompleks birləşmələrə akvakomplekslər deyilir. Bu halda əmələ gələn rabitə koordinativ rabitədən ibarət olur ki, bu da müsbət metal ionunun boş orbitalı ilə suyun oksigen atomunun istifadə olunmamış elektron cütü arasında yaranır. Akvakompleks birləşmələrə kristalhidratlar kimi də baxmaq olar. Kristalhidratların tərkibinə daxil olan suya kristallaşma suyu deyilir. Temperaturun təsirindən kristallaşma suyu konstitusion suya nisbətən asan ayrılır və bir çox hallarda rəng dəyişikliyi ilə müşahidə olunur. Məsələn, mis 2-sulfat susuz halda ağ, kristalhidrat şəklində isə göy rəngdədir. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristalhidratında suyun yalnız dörd molekulu kompleks ionunun tərkibinə daxil olur. Beşinci molekulu isə turşu qalığı ilə birləşir: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Bəzi maddələr öz səthində müəyyən miqdard su molekullarını adsorbsiya edir və proses molekullararası cazibə qüvvələrinin

hesabına baş verir. Bu qüvvələrin əmələ gəlməsi su molekullarının dipollardan ibarət olması ilə əlaqədardır. Səthdə adsorbsiya olunmuş su hiqroskopik su adlanır. Hiqroskopik su daha asanlıqla ayırlır. Belə ki, hər hansı maddəni içərisində difosfor -pentaoksid və ya qatı sulfat turşusu kimi quruducu olan eksikatorda saxladıqda və ya azacıq qızdırıldıqda hiqroskopik suyu ondan ayırmaq olar.

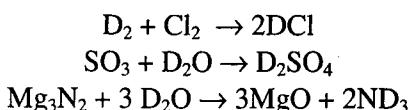
Ağır su. Deyteriumun oksigenlə əmələ getirdiyi birləşmə ağır su adlanır. Hesablanmışdır ki, təbiətdə hər 5500-9000 su molekulundan biri ağır sudur. Hidrogen ionu deyterium ionuna nisbətən asan yüksəzləşdiyi üçün suyu elektroliz etdikdə vannada ağır su toplanır. Ağır su xassələrinə görə adı sudan fərqlənir. Duzlar onda pis həll olur, bəzi kimyəvi reaksiyalar ağır su ilə zəif gedir, bitki və heyvanlar üçün yararsızdır, baliqlar ağır suda yaşamır.

1.2-ci cədvəldə ağır suyun adı su ilə müqayisəli xassələri verilir.

Cədvəl 1.2
Adı və ağır suyun bəzi xassələri

Xassələri	H ₂ O	D ₂ O
Nisbi molekul kütləsi	18	20
Donma temperaturu, °C	0	3,8
Qaynama temperaturu, °C	100	101,4
Sixlığı (25 °C-də), q/sm ³	0,9971	1,1042
Ən yüksək sixliga uyğun temperatur, °C	4	11,6

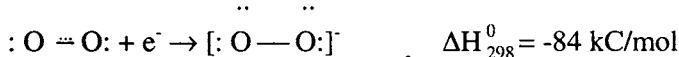
Ağır hidrogen və ağır suyun iştirakı ilə müxtəlif birləşmələr almaq mümkün olmuşdur:



Bunlardan başqa CD₄, C₆D₆ və başqa üzvi birləşmələr də alınmışdır. Ağır su zəif sürətli neytronları asanlıqla udur və buna görə də ondan nüvə reaktorlarında istifadə olunur.

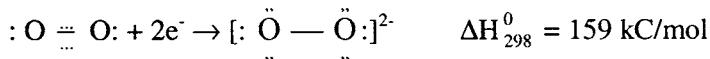
1.3. Hidrogen-peroksid

Oksigenin elektrona hərisliyi 0,8 eV, ionlaşma enerjisi isə 12,08 eV-dur. Kimyəvi reaksiyalarda oksigen molekulunun elektron qəbul etməsi və ya itirməsi nəticəsində O_2^- , O_2^{2-} və O_2^+ tipli ionlar əmələ gəlir. Oksigen molekulu bir elektron qəbul etdikdə superoksid-ion O_2^- alınır:

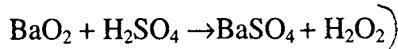


Superoksidlər - O_2^- radikalının kalium, rubidium, sezium kimi fəal metalların birləşmələridir.

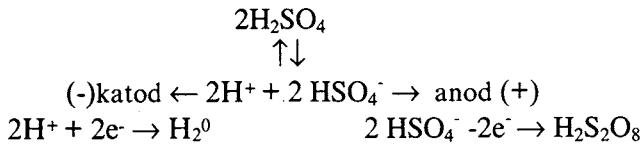
Oksigen molekulu iki elektron qəbul etdikdə peroksid iona O_2^{2-} çevirilir:



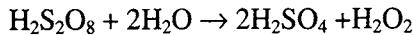
[Laboratoriyyada hidrogen-peroksid almaq üçün barium-peroksidə duru sulfat turşusu ilə təsir edirlər:



Hazırda hidrogen peroksidin qatılığı 50%-dən çox olan sulfat turşusunun elektrolizindən alırlar:



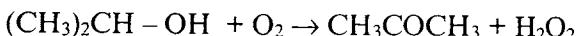
Alınan peroksidisulfat turşusunun hidrolizi nəticəsində hidrogen-peroksid və sulfat turşusu əmələ gəlir:



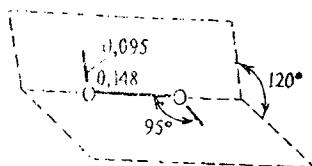
Bəzi hallarda elektroliz üçün sulfat turşusu ilə ammonium-sulfatın birlikdə möhlulu götürülür. Bu zaman əvvəlcə alınan ammonium-persulfat aşağıdakı tənlik üzrə hidroliz olunur:



Hidrogen-peroksidin alınması üçün bəzi üzvi birləşmələrin, məsələn, izopropil spirtinin katalitik oksidləşməsi prosesindən də istifadə edirlər. Reaksiya nəticəsində sənaye əhəmiyyəti olan aseton da alınır:



Hidrogen-peroksid molekulunun quruluşu 1.8-ci şəkildə verilmişdir.



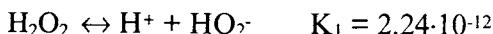
Şəkil 1.8 Hidrogen-peroksid molekulunun quruluşu

Molekulda O–O rabitəsinin enerjisi (210 kC/mol) O–H rabitəsinin enerjisindən (468 kC/mol) demək olar ki, iki dəfə azdır. H–O rabbitələrinin qeyri-simmetrik yerləşməsi ilə əlaqədar olaraq hidrogen-peroksid yüksək polyarlılığı ($\mu=0,7 \cdot 10^{-29}$ KJ m) malikdir.

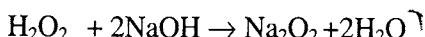
Hidrogen-peroksid molekulları arasında hidrogen rabitəsi əmələ gəldiyi üçün adı şəraitdə o, nisbətən yüksək qaynama temperaturuna (150,2°C) malik olan özlü mayedir. Onun suda istənilən nisbətdə həll olması hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə izah olunur.

Davamsız kristalhidrat (ərimə temperaturu $-52^{\circ}C$) əmələ gətirir.

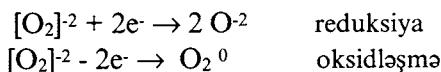
Hidrogen-peroksid zəif ikiəsaslı turşudur:



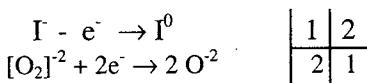
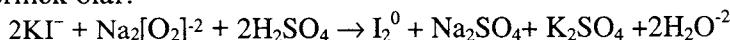
İkinci mərhələ üzrə dissosiasiya praktiki olaraq getmir. Kimyəvi reaksiyalarda peroksid-ion dəyişmədən başqa birləşmələrə keçə bilir.



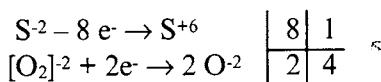
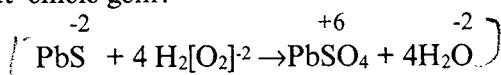
Məlumdur ki, əksər birləşmələrdə oksigenin oksidləşmə dərəcəsi -2, molekul halında isə sıfırdır. Peroksidlərdə isə oksigenin oksidləşmə dərəcəsi -1 olmaqla, aralıq vəziyyət təşkil edir. Odur ki, hidrogen-peroksid kimyəvi reaksiyalarda həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici xassə daşıyır.



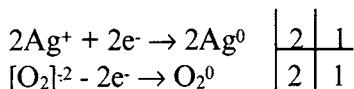
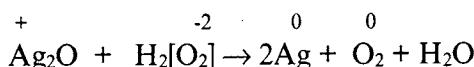
Hidrogen-peroksidin oksidləşdirici xassəsinə aşağıdakı misali göstərmək olar:

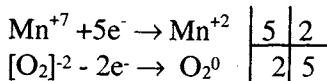
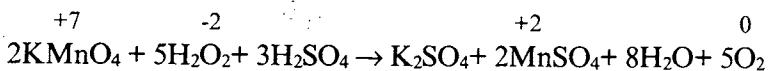


Hidrogen-peroksidin oksidləşdirici xassəsindən istifadə edərək qurğunun belili $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ tərkibli yağılı boyalarla işlənmiş köhnə tabloları bərpa edirlər (əsası qurğunun 2-karbonat havada hidrogen-sulfidin təsiri ilə qara rəngli qurğunun 2-sulfidə çevrilir). Tablonu hidrogen-peroksid məhlulu ilə yuduqda ağ rəngli qurğunun 2-sulfat əmələ gəlir:

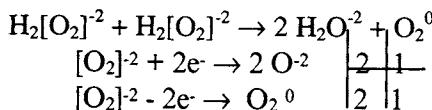


Qüvvətli oksidləşdiricilərlə (Ag_2O , CrO_3 , $KMnO_4$, $CaOCl_2$ və s.) reaksiyada hidrogen-peroksid reduksiyaedici xassə göstərir:

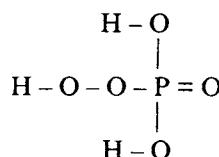
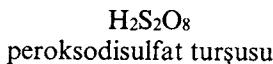
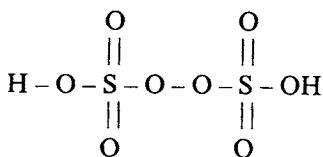
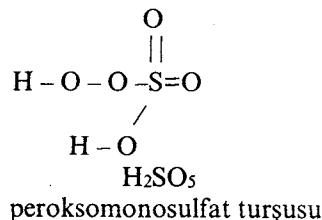
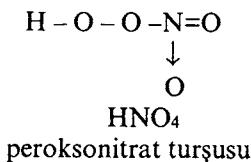




Hidrogen-peroksid həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici xassəyə malik olduğundan disproporsiya reaksiyasına daxil olur:



Peroksid qrupu (-O-O-) saxlayan birləşmələr peroksid birləşmələr adlanır. Metalların peroksidlərinə (Na_2O_2 , BaO_2 və s.) duz kimi baxmaq olar. Tərkibində peroksid qrupu saxlayan turşulara peroksoturşular deyilir:



Peroksidlər H_2O_2 -dən qüvvətli oksidləşdiricidirlər. Onları zəif qızdırıldıqda oksigen ayrılmıqla parçalanırlar.

Hidrogen-peroksidin qatı məhlulunun parçalanması işığın və temperaturun təsirindən sürətləndiyi üçün, onu sərin və qaranlıq yerdə saxlayırlar. Mis, dəmir, manqan birləşmələri iştirak etdikdə və mühit əsasi olduqda hidrogen-peroksidin parçalanması daha da sürətlə gedir. Buna görə də hidrogen-peroksidin qatı məhlulunu alüminium və ya polietilen qablarda saxlayırlar. Bununla yanaşı,

məhlula az miqdarda fosfat turşusu və ya onun duzları kimi stabilizatorlar əlavə edilir. Onun 30-65%-li məhlulları davamlı olur.

Hidrogen-peroksidin tətbiqi onun oksidləşdirici xassəsinə əsaslanır. Tibbdə dezinfeksiyaedici və qanaxmanı dayandıran preparat kimi, parçanın ağardılmasında, məsaməli materialların (penoplast) hazırlanmasında istifadə olunur. Onun 85-90%-li qatı məhlulu tez alışan maddələrlə birlikdə partlayıcı maddələrin istehsalında, eləcə də reaktiv mühərriklərində tətbiq edilir. Hidrogen-peroksid, adətən, 3% və 30%-li məhlul halında işlədir. Onun 30%-li məhlulu perhidrol adlanır.

1.4. IA qrup elementləri

Dövri sistemin IA qrupunu litium, natrium, kalium, rubidium, sezium və fransium s-elementləri təşkil edir. Bunlardan natrium və kaliumun hidroksidləri hələ qədim zamanlardan qələvi adı ilə məlum olduğundan, bu elementlərə qələvi metallar deyilir.

Qələvi metalların bəzi xassələri 1.3-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 1.3

Qələvi metalların bəzi xassələri

Xassələri	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Valent elektronları	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹	7s ¹
Nisbi atom kütləsi	6,94	22,99	39,1	85,48	132,9	223
Atom radiusu, nm	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
İon radiusu, nm	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	0,175
İonlaşma enerjisi, eV	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,98
Sixlığı, q/sm ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	2,1-2,4
Ərimə temperaturu, °C	180,5	97,8	63,4	38,7	28,6	20
Qaynama temperaturu, °C	1327	883	760	703	686	6,50

Atomların xarici elektron təbəqəsində bir elektron, xaricdən əvvəlkində isə 8 elektron (litiumda 2) vardır: $(n-1)s^2p^6ns^1$. Buna görə də qələvi metallar birləşmələrdə +1 oksidləşmə dərəcəsi göstərir.

Qələvi metalların ionlaşma enerjisi kiçik olduğundan onlar kimyəvi xassələrinə görə ən fəal metallardır və buna görə də reduksiyaedici xassələri yüksəkdir. Onların fəallığı Li–Fr sırasında qüvvətlənir.

Litiumu 1817-ci ildə İsvəçrə alimi İ.A.Arsvedson lepidolit mineralını analiz etdikdə kəşf etmişdir. Litium yunanca «litos» sözündən əmələ gəlmışdır və daş deməkdir. Onu sərbəst halda 1855-ci ildə bir-birindən asılı olmayaraq alman kimyaçısı R.Bunzen və ingilis kimyaçısı O.Matissen almışlar.

Natrium və kaliumu sərbəst halda 1807-ci ildə ingilis kimyaçısı H.Devi onların ərinmiş hidroksidlərinin elektrolizindən almışdır. Elementə verilən natrium adı müxtəlif dillərdə işlədilən «nitron» (yunan) və «natron» (ərəb) sözlərindən əmələ gəlmışdır.

Kalium ərəbcə «kili» sözü olub, bitki külü deməkdir. Rus dilində «kalii» adlandırılması 1831-ci ildə Q.İ.Hess tərəfindən təklif edilmişdir.

Rubidium 1861-ci, sezium isə 1860-ci ildə spektral analiz vasitəsilə R.Bunzen və Q.Kirxhof tərəfindən kəşf edilmişdir. Adları onları xarakterizə edən spektr xətlərinin rənginin latinca adlarına görə verilmişdir. Bu xətlərin rəngi seziumda göy, rubidiumda isə qırmızıdır.

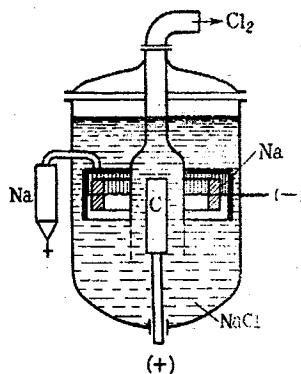
Fransium radioaktiv elementdir. O, 1939-cu ildə Fransa kimyaçısı Marqarita Pere tərəfindən aktiniumun alınması zamanı kəşf edilmiş və ona «aktinium-K» adı verilmişdir. 1946-ci ildə Pere bu elementi öz vətəninin şərəfinə adlandırmışdır.

Təbiətdə tapılması. Qələvi metallar kimyəvi xassəcə fəal olduğunu üçün təbiətdə yalnız birləşmə şəklində tapılır. Bunlardan ən çox rast gəlinən natrium və kaliumdur. Onlar yer qabığının kütlə ilə 2,8%-ni və 2,5%-ni təşkil edir. Litium, rubidium və sezium nadir elementlərdir. Onların yer qabığında kütlə payları $3,2 \cdot 10^{-3} \%$, $1,5 \cdot 10^{-2} \%$ və $3,7 \cdot 10^{-4} \%$ -dir. Fransium az miqdarda aktinium və uran filizlərində olur.

Qələvi metalların mühüm mineralları aşağıdakılardır: spodumen $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, ambliyonit $\text{LiF} \cdot \text{AlPO}_4$, lepidolit $\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3(\text{F},\text{OH})_2$, qalit NaCl , tenardit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, çili şorası

NaNO_3 , glauberit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, glazerit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, astraxanit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kriolit $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_6$, albit $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, silvin KCl , silvinit $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, karnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, laqbeynit $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$, ortoqlaz $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, pollusit $4\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Natrium və kalium birləşmələrinə okean, göl və çay sularında da rast gəlinir. Okean sularında natrium-xloridin miqdari 2,5%-dir. Bitki və heyvan orqanizmlərində natriumun birləşmələrinə əsasən natrium-xlorid şəklində təsadüf olunur. Qanda Na^+ ionu 0,32%, sümükdə 0,6%, əzələ toxumalarında isə 0,6-1,5%-dir. Litium az miqdarda mineral su-larda, şəkər çuğundurunda və tütündə olur. Kaliuma bitki külündə birləşmə şəklində rast gəlinir.

Alınması. Hazırda natrium elektrokimyəvi üsulla alınır. Bu məqsədlə natrium-xlorid (CaCl_2 , NaF əlavəsi ilə) və ya natrium-hidroksidi (iqtisadi cəhətdən əlverişli deyil) əridilmiş halda elek-troliz edirlər (şəkil 1.9).



Şəkil 1.9. Natriumun elektrolizlə alınma sxemi

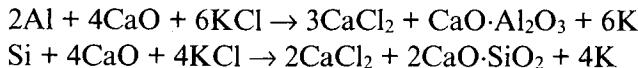
Kaliumun bu yolla alınması texniki çətinliklərlə əlaqədar olduğundan, onu aşağıdakı üsullarla alırlar:

1.Əridilmiş kalium-xloridi və ya kalium-hidroksidi natriumla reduksiya etməklə:

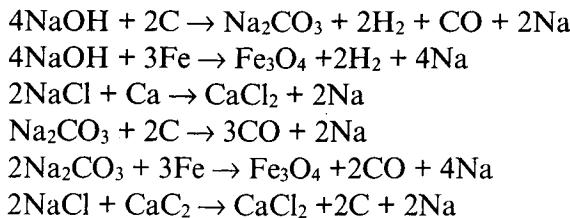


2. Natrium-xlorid ilə kalium-xlorid qarışığını əridilmiş halda elektroliz edib, alınan Na-K ərintisini tərkib hissələrinə distillə etməklə.

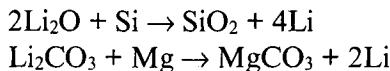
3. Vakuumda kalium-xloridi alüminium və ya silisiumla temperatur şəraitində CaO iştirakında reduksiya etməklə:



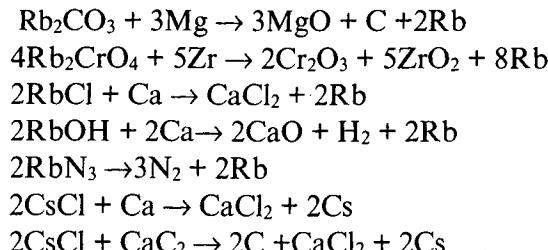
Natriumun termiki üsulla vakuum şəraitində alınması aşağıdakı reaksiya tənliklərinə əsaslanır:



Litiumu LiCl və KCl qarışığını ərinmiş halda elektroliz etməklə alırlar. Litiumu termiki üsulla almaq üçün onun oksidini və ya karbonatını maqnezium, yaxud silisiumla vakuumda reduksiya edirlər:



Rubidium və seziumun elektroliz üsulu ilə alınması iqtisadi cəhətdən əlverişli olmadığı üçün onları termiki üsulla alırlar. Proses havasız şəraitdə aparılır:

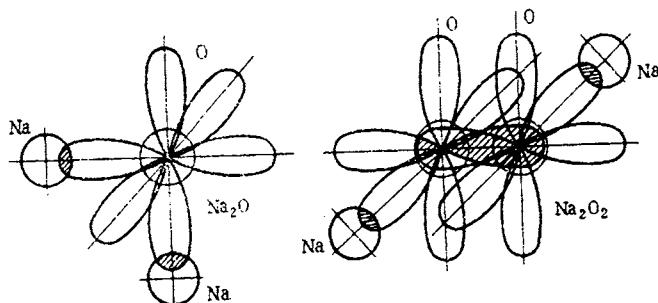


Xassələri. Qələvi metallar yumşaq, sudan yüngül və asan kəsilə bilən gümüşü-ag (sezium sari-qızılı) rəngli metallar olub, električki yaxşı keçirir. Bunlardan litium ən yüngül metaldır. Həvada dərhal oksidləşdikləri üçün onları lehimlənmış qablarda, kerosində, yaxud aromatik karbohidrogenlərdə saxlayırlar.

Litium bəzi kimyəvi xassələrinə görə digər qələvi metallardan fərqlənir. Məsələn, azot, karbon və hidrogenlə daha asan birləşir. Əksinə, su ilə reaksiyası şiddetlə getmir. Onun fluorid, karbonat və fosfat duzları suda pis həll olur. Bundan başqa litium, analoqlarından fərqli olaraq, kompleks birləşmə əmələ gatırır.

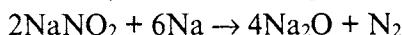
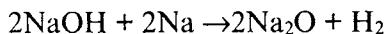
Qələvi metallar suyu asanlıqla parçalayır. Reaksiyanın şiddəti Li – Cs sırasında artır. Belə ki, kaliumla reaksiya zamanı ayrılan hidrogen dərhal alovlanır, seziumla reaksiya isə partlayışla gedir.

Litiumu quru havada və ya oksigendə yandırıqdə əsasən onun oksidi, digər qələvi metalların isə peroksidləri, superoksidləri alınır və onlarda oksigen atomları arasında kovalent rabitə saxlanılır (şəkil 1.10).



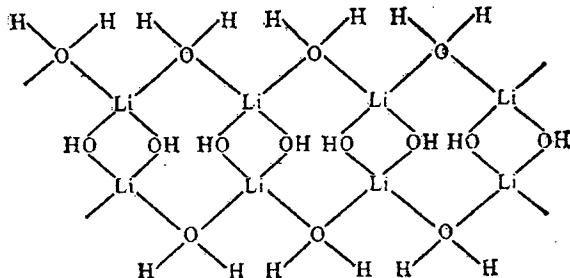
Şəkil 1.10. Natrium oksid və peroksidun quruluş sxemi

Qələvi metalların oksidlərini təmiz halda aşağıdakı reaksiyalar əsasında almaq olar:



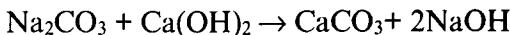
Oksidlərindən Li_2O , Na_2O və K_2O ağ, Rb_2O sarı, Cs_2O isə nərinci rəngli kristal maddədir. Litium-oksiddən şüasındırma əmsalı yüksək olan şüşə istehsalında istifadə olunur. Ümumiyyətlə, qələvi metal oksidlərinin texniki tətbiqi geniş olmadığı üçün, onları külli miqdarda istehsal etmirlər.

Qələvi metalların oksidləri suda həll olaraq müvafiq hidroksidlər əmələ gətirir. Suda litium-hidroksid nisbətən pis, qalanları isə yaxşı həll olur. Kristalhidratlarda su molekulu əlaqələndirici rolunu oynayaraq molekullar arasında körpü yaradır. Məsələn, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ molekulunda olan Li^+ ionu dörd oksigen atomu ilə əhatə olunmuşdur (oksigenlərdən ikisi OH qrupunun, ikisi isə başqa su molekulunda olan oksigendir). Bu da forması dəyişilmiş tetraedrlər əmələ gətirir. Tetraedrlərdən bir cütü tillər vasitəsilə, o biri cütü isə təpələri vasitəsilə birləşərək $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zəncirini əmələ gətirir:



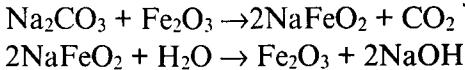
Başqa qələvi metal hidroksidlərindən fərqli olaraq litium-hidroksid qızdırıldıqda parçalanır: $2\text{LiOH} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Qələvilərdən natrium-hidroksid kimyəvi və elektrokimyəvi üsullarla alınır. Kimyəvi üsullara əhəng və ferrit üsulları aiddir. Əhəng üsulu ilə NaOH almaq üçün soda və əhəng suyu qarışdırılaraq qızdırılır:

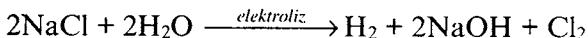


Bu üsulla alınmış soda yeyici (yunanca kaustik) olur. Odur ki, alınmış NaOH kaustik soda adlanır.

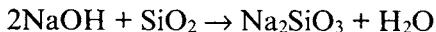
Ferrit üsulu ilə NaOH almaq üçün soda və dəmir 3-oksid qarışığı $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ -də qızdırılır:



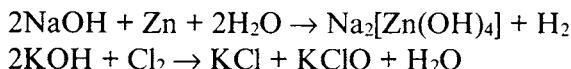
Natrium-hidroksidi elektrokimyəvi üsulla almaq üçün natrium-xloridin suda məhlulu elektroliz olunur:



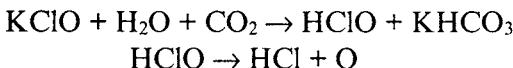
Qələviləri susuz halda farfor və ya şüşə qablarda əritdikdə yeyici təsir göstərir:



Qələvilərin məhluluna amfoter xassəli metallarla təsir etdikdə müvafiq hidroksobirləşmələr, onların soyuq məhlullarına xlorla təsir etdikdə isə xlorid və hipoxloritlər alınır:



Sonuncu reaksiya üzrə alınan məhlul javel suyu adlanır və bundan ağardıcı kimi istifadə olunur. Ağardıcı xassəsi onunla izah edilir ki, məhlulda olan kalium-hipoxlorit havanın karbon qazı ilə hipoxlorit turşusu verir və bu da öz növbəsində atomar oksigenə parçalanır:



Qələvilərin isti məhluluna xlorla təsir etdikdə reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



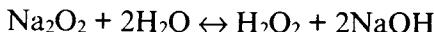
Əmələ gələn kalium-xlorat çətin həll olduğundan məhlulu soyutduqda çökür. Bertole duzu adlanan bu birləşmə sənayedə bu reaksiya əsasında alınır.

Havanın karbon qazı ilə tədricən karbonatlar əmələ gətirdiyi üçün qələviləri hermetik qablarda saxlayırlar. Natrium-hidroksid-dən süni ipək, kağız, sabun və üzvi boyaların istehsalında, dəri və toxuculuq sənayesində, yağların təmizlənməsində və s. məqsədlər

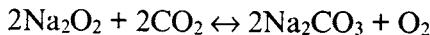
üçün istifadə olunur. Kalium-hidroksid sabun istehsalında, karbonat və xloratların alınmasında tətbiq edilir.

Qələvi metallar normal oksidlərlə yanaşı peroksid tipli birləşmələr də əmələ gətirir. Bunlara zəif hidrogen-peroksid turşusunun duzları kimi baxılır. Litium-peroksid almaq üçün onun $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tərkibli kristal birləşməsini eksikatorda difosfor-pentaoksidlə birlikdə uzun müddət saxlayırlar. $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ isə spirtin iştirakı ilə litium-hidroksidə hidrogen-peroksidlə təsir etməklə alınır.

Digər qələvi metalların peroksidlərini almaq üçün onları oksigen mühitində yandırırlar. Onların peroksidləri qüvvətli oksidləşdirici xassəyə malik olan bərk maddələrdir. Su ilə reaksiyasından hidrogen-peroksid alındığı üçün onlardan parça, yun və ipəyin ağardılmasında istifadə olunur:



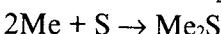
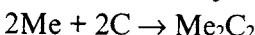
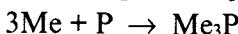
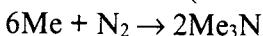
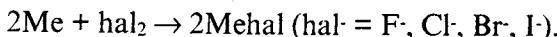
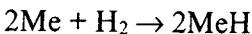
Peroksidlərdən xüsusi əleyhqazlarda və sualtı gəmilərdə oksigen mənbəyi kimi istifadə edirlər. Onların bu xassəsi aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır:



Qələvi metalların Me_2O_2 tipli peroksidlərindən başqa, kaliumun, rubidiumun, seziyunun MeO_2 , Me_2O_4 və MeO_3 formuluna uyğun gələn oksigenli birləşmələri də məlumdur. Bu birləşmələri hidroliz etdikdə oksigen ayrılır:

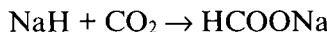
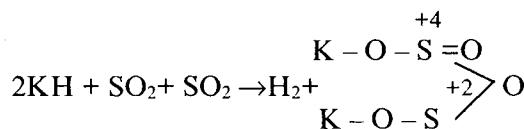


Qələvi metalları qızdırıldıqda bir sıra qeyri-metallarla birləşir:

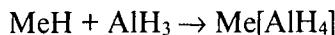


Natriumu kükürdlə birlikdə əritdikdə Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 və Na_2S_5 tipli birləşmələr də əmələ gəlir.

Qələvi metalların hidridləri qüvvətli reduksiyaedici xassə daşıyır. Məsələn, onlara kükürd-dioksidlə təsir etdikdə kükürd ionları qismən reduksiya olunur, CO_2 ilə təsir etdikdə isə formiatlar əmələ gəlir:



Litium, natrium və kaliumun hidridləri alüminium-hidridlə $\text{Me}[\text{AlH}_4]$ tərkibli kompleks birləşmə əmələ gətirir.



Alanat adlanan bu birləşmələr üzvi sintezdə hidrogenləşdirici reagent kimi tətbiq edilir.

Tətbiqi. Litiumun ${}^6_3\text{Li}$ izotopundan sənayedə tritiumun alınmasında istifadə olunur. Litium bir sıra metallarla ərinti verir, alüminium və qurğusuna 1% əlavə etdikdə onların bərkliyini artırır (alüminiumla ərintisi "skleron" adlanır). Misə 2% litium əlavə etdikdə onun elektrik keçiriciliyi yüksəlir. Podşipnik (diyircəkli yastıq) istehsalında tətbiq edilən ərintidə qurğusun, kalsium və natriumla birlikdə litium da olur. Metalların istehsalında litiumdan oksigen, azot, fosfor və s. qeyri-metalların kənar edilməsi üçün istifadə olunur. Litium və onun birləşmələri raket yanacağı kimi tətbiq edilir. Tərkibində litium birləşmələri olan sürtgü yağıları -60°C ilə $+150^\circ\text{C}$ arasında xassələrini dəyişmir. Qələvi akkumulyatorlarında litium-hidroksiddən elektrolit kimi istifadə olunur.

Natrium sərbəst halda və onun civə ilə ərintisi reduksiyaedici kimi tətbiq edilir. Ondan üzvi sintezdə, nüvə reaktorlarının soyudulmasında və bir sıra ərintilərin hazırlanmasında istifadə olunur. Kaliumun natriumla 1:2 kütłe nisbətində əmələ gətirdiyi ərintisi adı temperaturda maye halda olduğundan (ərimə temperaturu $4,5^\circ\text{C}$ dir) ondan termometrlərdə istifadə olunur. Kaliumun bir çox bir-

ləşmələri kənd təsərrüfatında gübrə kimi işlədir. Qələvi metallardan kalium, rubidium və xüsusilə sezium fotoelementlərdə geniş tətbiq edilir. Onların ionlaşma enerjisi kiçik olduğundan valent elektronlarını, hətta işığın təsiri nəticəsində asanlıqla verir ki, bu da dövrədə cərəyanın əmələ gəlməsinə səbəb olur. Fotoelementlərdən səsli kinolarda, siqnalverici qurğularda və s. məqsədlər üçün istifadə olunur.

1.5. IIA qrup elementləri

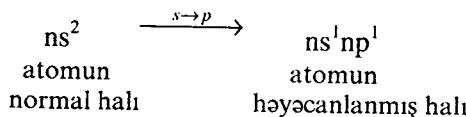
Dövri sistemin IIA qrupunu berillium, maqnezium, kalsium, stronsium, barium və radium s-elementləri təşkil edir. 1.4-cü cədvəldə bu elementlərin bəzi xassələri verilmişdir.

Cədvəl 1.4

II A qrup elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Valent elektronları	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Nisbi atom kütləsi	9,01	24,31	40,08	87,62	137,3	226,02
Atom radiusu, nm	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
İon (Me^{+2}) radiusu, nm	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138	0,144
İonlaşma enerjisi (I_2), eV	18,21	15,04	11,87	11,03	10,00	10,10
Sıxlığı, q/sm^3	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	6,00
Ərimə temperaturu, $^{\circ}C$	1285	651	850	770	710	960
Qaynama temperaturu, $^{\circ}C$	2474	1107	1492	1380	1637	1340

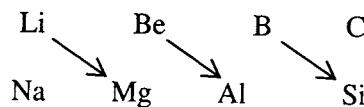
IIA qrup elementləri atomlarının xarici elektron təbəqəsində iki valent elektronu (ns^2) yerləşir və birləşmələrdə sabit +2 oksid-ləşmə dərəcəsi göstərir:



IIA qrup elementləri qələvi metallardan sonra ən fəal metallardır (berillium müstəsna olmaqla). Onların fəallığı Be– Ra sırasında artır. Bu elementlərin ion şəklində hər birinin qonşu qələvi metal ionu ilə müqayisəsi (məsələn, Mg^{+2} ilə Na^+) göstərir ki, hər iki iondakı elektronların sayca bərabər olmasına baxmayaraq, nəzərdən keçirilən elementlərin radiusu kiçikdir ($r_{Mg^{+2}} < r_{Na^+}$). Bu onunla izah edilir ki, IIA qrup elementlərinin nüvəsindəki müsbət yüklərin sayı

nisbətən çoxdur və buna görə də elektronlar nüvə tərəfindən daha böyük qüvvə ilə cəzb olunur. Berilliumun radiusu onun analoqlarına nisbətən daha kiçikdir. Odur ki, berillium kovalent və koordinativ rabitə əmələ gətirməyə daha çox meyl göstərir.

Qeyd etmək lazımdır ki, dövri sistemin bütün əsas yarımqruplarında yerləşən ilk element xassələrinə görə qrupun digər nümayəndələrindən fərqlənir. Bu qayda IA və xüsusiylə IIA qrup elementlərində kəskin nəzərə çarpır. Bundan başqa, valentlik nəzərə alınmazsa, bəzi xassələrinə görə bu iki qrupda litium maqneziuma, berillium alüminiuma və müəyyən dərəcədə IIIA qrup elementi bor silisiuma oxşayır.



Dövri sistemdə müşahidə edilən bu qaydaya diaqonal oxşarlığı deyilir. Bu oxşarlıq həmin elementlərin ion radiuslarının daha yaxın olması ilə xarakterizə olunur.

Kalsium, stronsium və barium birlikdə kalsium yarımqrupunu təşkil edir. Onların oksidləri (əvvəllər metal oksidlərinə «torpaq» deyilirdi) su ilə qələvilər əmələ gətirdikləri üçün bu elementləri qələvi-torpaq metalları adlandırırlar. Radioaktiv element olan radium da bu qrupa daxil edilir. Ona cüzi miqdarda uran filizlərində rast gəlinir (1 ton filizdə 0,1 q radium olur).

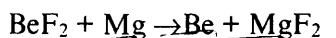
1.6. Berillium

Berilliumu fransız kimyaçısı N.Vokelen 1798-ci ildə beril mineralını analiz edərkən oksid şəklində keşf etmiş, 1828-ci ildə isə onu alman kimyaçısı F.Völer və fransız kimyaçısı A.Byussi bir-birindən asılı olmayaraq, berillium-xloridi kaliumla reduksiya etməklə sərbəst halda almışlar.

Təbiətdə tapılması. Berillium təbiətdə az yayılmış elementlə-dəndir. O, yer qabığının kütlə ilə $6 \cdot 10^{-4}$ %-ni təşkil edir. Təbii birləşmələrindən ən mühümü beril $\text{Be}_3[\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6]$, xrizoberil $\text{Be}[\text{Al}_2\text{O}_4]$ və fenakit Be_2SiO_4 mineralidir. Beril mineralının tərkibində kənar oksidlər olduqda rəngi müxtəlif olur. Bunlardan zümrüt (yaşıl), akvamarin (mavi) qiymətli daş-qas kimi istifadə olunur (hazırda onları süni yolla alırlar).

Alınması. Berilliumu sərbəst halda almaq üçün berillium-xlorid və natrium-xloridin 1:1 nisbətində qarışığını ərinmiş halda elektroliz edirlər (natrium-xlorid elektrolitin ərimə temperaturunu aşağı salmaq və onun elektrikkeçiriciliyini artırmaq üçün əlavə edilir). Elektroliz üsulu ilə alınan berillium yüksək təmizliyə malik olur.

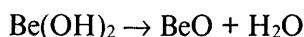
Berilliumu metallotermiya üsulu ilə də alırlar:



Alınan kütləni 1300°C -də əritdikdə MgF_2 şıkkı şəklində metal-dan ayrılır.

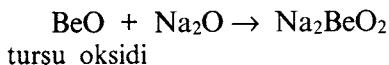
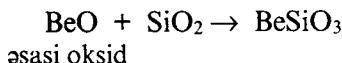
Xassələri. Berillium bozumtul-ağ, bərk, kövrək və yüngül metaldır, elektriqi yaxşı keçirir.

Berilliumun atom və ion radiusu həmin qrupun başqa nümayəndələrinə nisbətən kiçik olduğundan onun kristal qəfəsi daha möhkəm olur, yüksək bərkliyə, ərimə (1287°C) və qaynama (2507°C) temperaturuna malik olması da bununla əlaqədardır. Berillium havada qaldıqda onun səthində əmələ gələn oksid təbəqəsi qoruyucu örtük rolunu oynayır, oksigendə yandırıldıqda berillium-oksid əmələ gəlir. Berillium-oksid almaq üçün berilliumun hidrok-sidini, karbonat və ya nitratını termiki parçalayırlar:

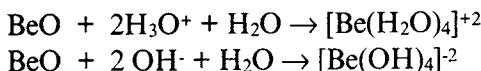




Berillium-oksid ağ rəngli, çətin əriyən (2530°C) maddədir. Bundan şüşə istehsalında, odadavamlı putaların hazırlanmasında və atom reaktorlarında neytronların sürətini azaltmaq üçün istifadə olunur. Berillium-oksid suda həll olmur. Onun hidroksidini almaq üçün həll olan duzlarına qələvi məhlulu ilə təsir edirlər. Berillium-oksid amfoter xassə daşıyır, əsasi və turşu oksidləri ilə əritdikdə duz əmələ gətirir:



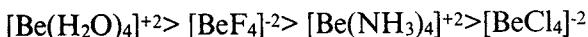
Turşu və qələvi məhlulları ilə qızdırıldıqda berillium-oksid akva və hidroksokompleks birləşmələr əmələ gətirir:



Məhlulu buxarlandırdıqda akvakomplekslər kristalhidrat şəklində ($\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ və s.) ayrılır.

Berillium-oksidi yüksək temperaturda borun və ya silisiumun artıq miqdarı ilə reduksiya etdikdə berillium-silisid (Be_2Si) və berillium-borid (Be_3B_2) alınır.

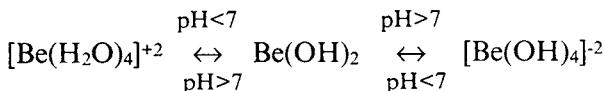
Qeyd etmək lazımdır ki, berillium adı şəraitdə sadə ion əmələ gətirmir. Alüminium kimi, berillium üçün kation və anion kompleksləri daha xarakterikdir və bu birləşmələrdə onun koordinasiya ədədi 4-dür. IIA qrup elementlərinə yalnız berilliumun kompleks birləşmələri nisbətən sabitdir. Bu birləşmələrdə kompleks ionun davamlılığı aşağıdakı sxem üzrə azalır:



Berillium-hidroksid də amfoter xassəlidir, turşu və qələvilərin məhlullarında həll olur, qələvilərin qatı məhlulları ilə hidroksoberrillatlar əmələ gətirir:



Berillium-hidroksid suda həll olmayan birləşmədir. Onun turşulara və qələvilərə qarşı münasibətini ümumi şəkildə aşağıdakı sxem üzrə göstərmək olar:

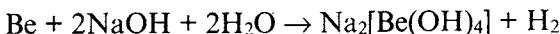


Göründüyü kimi, turş mühitdə akvakompleks, qələvi mühitdə isə hidrokoberillat davamlıdır.

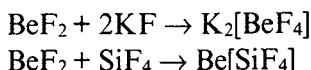
Berilliuma su təsir etmir, duru turşulardan (nitrat turşusundan başqa) hidrogeni çıxarır, duru nitrat turşusunda həll olur, turşu çox duru (10-15%-li) olduqda reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Qatı nitrat və sulfat turşusu berilliumu passivləşdirir. Amfoter xassəli metal olduğundan qələvilərin qatı məhlullarında həll olur:



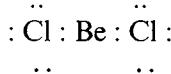
Berilliumun halogenli birləşmələrindən praktiki əhəmiyyət daşıyan berillium-fluorid və berillium-xloriddir. Bunları ya elementlərinin sintezindən, yaxud metala və ya onun hidroksidinə hidrogen-halogenidlərlə təsir etməklə alırlar. Halogenli birləşmələrin amfoterliyi berillium-fluorid üçün daha xarakterikdir. Onu əsasi fluoridlərlə (metallların fluoridləri ilə) qızdırıldıqda flüoroberillatlar, turşu xassəli fluoridlərlə (qeyri -metallların fluoridləri ilə) qızdırıldıqda isə berilliumun duzları alınır:



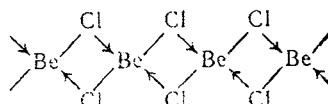
Flüoroberillatların molekulunda berillium atomu sp^3 -hibrid vəziyyətindədir. Odur ki, $[\text{BeF}_4]^{-2}$ ionu tetraedr quruluşludur.

Quruluş etibarilə BeF_2 və SiO_2 arasındaki oxşarlıq, onların törəmələrində də müşahidə edilir. Məsələn, NaBeF_3 ilə CaSiO_3 və ya Na_2BeF_4 ilə CaSiO_4 eyni quruluşlu birləşmələrdir.

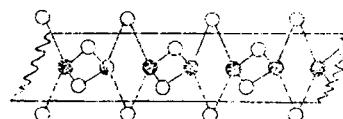
Berilliumun BeX_2 tipli birləşmələri əmələ gəldikdə onların, məsələn, berillium-xloridin molekulunda metal atomunun xarici təbəqəsində cəmi dörd elektron olur:



Molekulda berillium atomunun elektron quruluşu ilə əlaqədar olaraq o, akseptor olmaqla daha iki rabitə əmələ gətirə bilir. Həqiqətən də, buxar halında berillium-xloridi soyutduqda onun molekulları arasında xlor atomlarının istifadə olunmamış elektron cütü

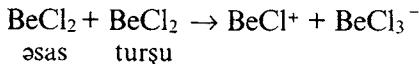


hesabına yeni kovalent rabitə yaranır və nəticədə xətti quruluşlu polimer zəncirlər əmələ gelir. Belə zəncirlərdə xlor atomları körpü rolunu oynayaraq berillium atomları arasında əlaqə yaradır (Şəkil 1.11).

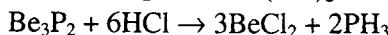
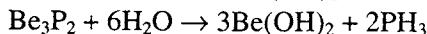
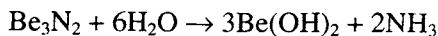


Şəkil 1.11. $(\text{BeCl}_2)_n$ polimerinin quruluşu. Qara kürəciklər berillium, ağ kürəciklər xlor atomlarıdır

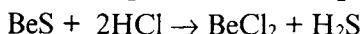
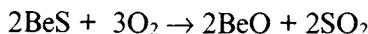
Berillium-xlorid bəzi metalların xloridləri ilə kompleks birləşmələr əmələ gətirir: $\text{Li}_2[\text{BeCl}_4]$, $\text{Na}_2[\text{BeCl}_4]$, $\text{Ca}[\text{BeCl}_4]$, $\text{Tl}_2[\text{BeCl}_4]$ və s. Bu birləşmələr su ilə parçalanır. Amfoter xassəli metal kimi, berilliumun əmələ gətirdiyi kation və anion kompleksləri, onun birləşmələrini əritdikdə də müşahidə edilir. Məsələn, BeCl_2 molekulu ərimiş halda BeCl^+ və BeCl_3^- ionlarından ibarətdir:



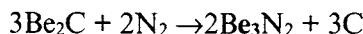
Berilliumu qızdırıldıqda kükürd, azot və fosforla BeS, Be_3N_2 və Be_3P_2 tipli birləşmələr əmələ gətirir. Bunlar kristal maddələrdir, su və turşularla təsir etdikdə parçalanır:



Berillium-sulfidi yandırıldıqda oksidə, hidrogen-xloridlə təsir etdikdə isə xloridə çevrilir:

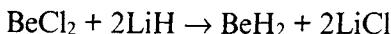


Berilliumun karbidini azot atmosferində 1250°C -yə qədər qızdırıldıqda da nitrid əmələ gəlir:



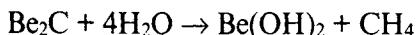
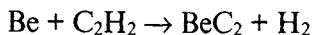
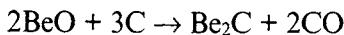
Berillium hidrogenlə bilavasitə birləşmir ($G_{298}^0 = 115,7 \text{kC/mol}$).

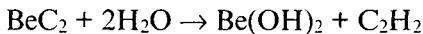
Onu almaq üçün berillium-xloridə litium-hidridin efirdə məhlulu ilə təsir edirlər:



Berillium-hidrid bərk halda polimer maddədir, xassələrinə görə alüminium-hidridə oxşayır, qüvvəli reduksiyaedicidir, qızdırıldıqda tərkib hissələrinə parçalanır, su ilə təsir etdikdə hidrolizə uğrayır.

Berillium asanlıqla hidroliz olunan metan və asetilen quruşlu karbidlər əmələ gətirir:

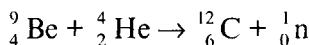




Berillium bəzi d-elementləri ilə berillidlər adlanan MeBe_{12} ($\text{Me} = \text{Ti, Nb, Ta, Mo}$), MeBe_{11} ($\text{Me} = \text{Nb, Ta}$) tərkibli intermetallik birləşmələr əmələ gətirir. Bunlar çətin əriyən və yüksək bərkliyə malik olan maddələrdir.

Berilliumun bir çox duzları, o cümlədən berillium-sulfat suda yaxşı həll olduğu halda, qələvi-torpaq metallarının sulfatları praktiki olaraq həll olmur. Suda həll olmayan duzları BeCO_3 , $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$ və başqalarıdır. Berilliumun bütün duzları zəhərli və şirintəhərdir. Əvvəller onu qlisinium adlandırırdılar (yunanca «qlikos» şirin deməkdir). Bu ad yalnız Fransada saxlanılmışdır.

Tətbiqi. Berillium rentgen şüalarını yaxşı keçirdiyi üçün ondan rentgen borularında istifadə edirlər. O, atom reaktorlarında neytron mənbəyi kimi tətbiq edilir:



Berilliumun nikellə ərintisindən ($\text{Be} - 1,5\%$) cərrahiyyə alətləri və metal dişlər hazırlanır. Tərkibində 2-4% berillium olan mislə ərintisi berillium tuncu adlanır. Bundan diyircəkli yastıq, qığlıcm verməyən alətlər, yaylar, saat mexanizmləri və s. hazırlanır. Berilliumun ərintilərindən aviasiyada, maşinqayırmada, elektrotexnikada və başqa sahələrdə istifadə olunur. Ərintilərin bərkliyini, möhkəmliyini və korroziyaya qarşı davamlılığını artırmaq üçün onlara legirləşdirici kimi berillium da əlavə edilir.

1.7. Maqnezium

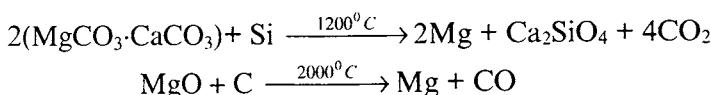
1808-ci ildə H.Devi su ilə işladılmış maqnezium-oksidlə cıvə 2-oksidin qarışığını elektroliz edərək amalqama almış və ondan da yeni metal ayırib onu maqnezium adlandırmışdır. Təmiz halda maqnezium 1829-cu ildə A.Byussi tərəfindən alınmışdır.

Təbiətdə tapılması. Maqnezium nisbətən geniş yayılmış elementdir, yer qabığının kütlə ilə 2,1%-ni təşkil edir, üç izotopu məlumdur: ${}^{24}_{12}\text{Mg}(78,6\%)$, ${}^{25}_{12}\text{Mg}(10,11\%)$ və ${}^{26}_{12}\text{Mg}(11,29\%)$. Təbiətdə maqnezit MgCO_3 , dolomit $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, kizerit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bisofit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, karnalit

$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, spinel $MgO \cdot Al_2O_3$, olivin Mg_2SiO_4 , enstatit $MgSiO_3$, aşarit $MgHBO_3$, talk $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, asbest $3MgO \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ mineralları şəklində rast gəlir. Dəniz sularında 0,38%, göl sularında isə 30%-ə qədər $MgCl_2$ olur. Dəniz sularına açılıq verən maqnezium duzlarıdır.

Alınması. Maqneziumu elektrokimyəvi üsulla maqnezium-xloridin və ya susuzlaşdırılmış karnalitin ərintisinin elektrolizindən alırlar. Elektrolitin ərimə temperaturunu azaltmaq və elektrik-keçiriciliyini artırmaq üçün ona natrium-xlorid əlavə edilir. Proses $720-750^{\circ}C$ -də aparılır.

Maqneziumu termiki üsulla da alırlar:



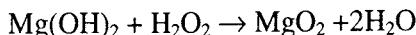
Reaksiya nəticəsində alınan maqneziumun buxarlarını təsisiz qaz mühitində soyutduqda kondensləşərək kütlə şəklində toplanır. Maqneziumu təmiz halda (99,999%) almaq üçün onu vakuumda bir neçə dəfə süblimə edirlər.

Xassələri. Maqnezium gümüşü-ağ rəngli, yüngül və berilliuma nisbətən plastik metaldır, istiliyi və elektriqi yaxşı keçirir, havada qaldıqda səthi qoruyucu oksid təbəqəsi ilə örtülüür və rəngi tündləşir. Maqnezium nazik lent və ya toz halında gözqamaşdırıcı alovla yanaraq oksidə çevirilir və bu zaman az miqdarda Mg_3N_2 də əmələ gəlir. Oksidi təmiz halda maqnezitin termiki parçalanmasından alınır:

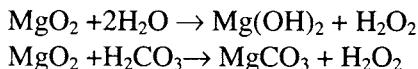


Maqnezium-oksid çətin əriyən ($2800^{\circ}C$), ağ rəngli toz halında maddədir. Ondan odadavamlı puta, boru və kərpic istehsalında, neft məhsullarının təmizlənməsində, tibbdə isə mədə şirəsinin turşuluğu çox olduqda istifadə olunur.

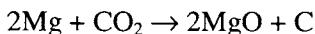
Maqnezium-oksid suda pis həll olur. Hidroksidini almaq üçün onun həll olan duzlarına qələvi məhlulu ilə təsir edirlər. Maqnezium-hidroksid orta qüvvətli əsasdır, suda pis həll olur. Ona hidrogen-peroksidin qatı məhlulu ilə təsir etdikdə peroksidə çevrilir:



Maqnezium-peroksid ağ rəngli toz halında maddədir. Su və hətta zəif turşularla reaksiyaya daxil olur:

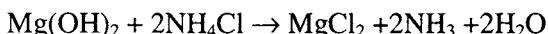


Oksigenə qarşı yüksək hərisliyə malik olduğundan, yandırılmış maqnezium lenti CO_2 mühitində sönmür:



Eyni reaksiya SO_2 , H_2S , NO , NO_2 mühitində də gedir. Maqneziumun bu xassəsindən pirometallurgiyada bir sıra oksidlərin (BeO , CuO , ZnO , CdO , HgO , Cr_2O_3 , SnO_2 , B_2O_3 , SiO_2) reduksiya olunmasında istifadə olunur.

Maqnezium-oksid və maqnezium-hidroksid əsasi xassəli birləşmələr olduğundan yalnız turşularda, maqnezium-hidroksid isə həm də ammonium duzlarında həll olur:



Maqnezium-oksid və maqnezium-xloridin qatı məhlulunu qarışdırıldıqda tez bərkiyən maddə alınır. Buna maqnezial sement və ya Sorel sementi deyilir.

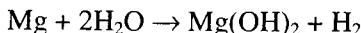


Sorel sementinin bərkiməsi, onun tədricən susuzlaşaraq yüksəkmolekullu zəncirlərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Sorel sementi asan cıralanan, turşu və qələvilərə qarşı davamlı olan, sıx kütləyə - qeyri-üzvi polimərə çevrilə bilir:

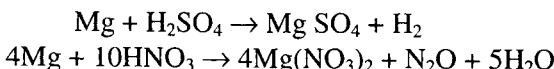


Sorel sementindən bülöv daşları hazırlanır və yapısdırıcı maddə kimi istifadə olunur. Onun ağac kəpəyi ilə qarışıığı ksilolit, ağac yonqarı ilə qarışıığı isə fibrolit adlanır. Bunlardan tikintidə döşəmə örtükləri, istilik və səs keçirməyən izolyasiya materialları hazırlanır.

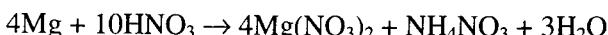
Berilliuma nisbətən maqnezium kimyəvi fəal metaldır. Soyuq suyu çətin, qaynar suyu isə asanlıqla parçalayır. Bu zaman əmələ gələn maqnezium-hidroksid isti suda həll olduğundan reaksiya asan gedir:



Maqnezium duru turşularda həll olur:



Nitrat turşusunu çox duru (10-15%-li) götürdükdə maqnezium azotu NH_4^+ ionuna qədər reduksiya edir:

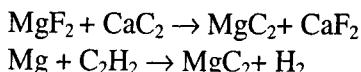


Maqnezium flüorid turşusunda həll olmur, qızdırıldıqda isə qatı sulfat turşusunda həll olur və reaksiya nəticəsində hidrogen-sulfid alınır.

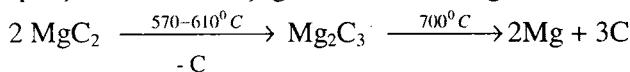
MgI_2 katalizator olmaqla, təzyiq və temperatur şəraitində maqnezium hidrogenlə maqnezium-hidrid əmələ gətirir. O, berillium-hidrid kimi bərk, polimer maddədir, qızdırıldıqda parçalanır. Lakin onun termiki davamlılığı berillium-hidridə nisbətən yüksəkdir.

Qızdırıldıqda maqnezium halogenlərlə, borla, silisium və kü-kürdlə, azot və fosforla, eləcə də arsen yarımqrupu elementləri ilə müvafiq binar birləşmələr əmələ gətirir. Halogenli birləşmələrin-dən MgF_2 şüşənin donuqlaşdırılmasında, MgCl_2 maqneziumun elektrokimyəvi üsulla alınmasında, MgBr_2 isə bromun alınmasında istifadə olunur.

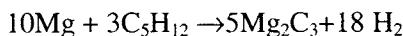
Maqnezium-boridə Mg_3B_2 və maqnezium-silisidə Mg_2Si turşularla təsir etdikdə uyğun olaraq boranlar və silanlar alınır. Maqneziumun sulfidi, nitridi və fosfidi (MgS , Mg_3N_2 , Mg_3P_2) su və turşularla parçalanır. Maqneziumun MgC_2 və Mg_2C_3 tərkibli karbidləri məlumudur. Bunlardan MgC_2 aşağıdakı reaksiyalar əsasında alınabılır:



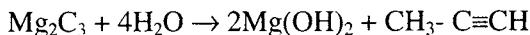
Maqnezium-karbid su ilə parçalandıqda asetilen alınır, termiki parçalanması isə aşağıdakı sxem üzrə gedir:



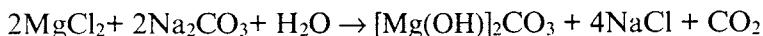
Göründüyü kimi, maqnezium-karbidi 610°C -ə qədər qızdırıldıqda Mg_2C_3 əmələ gəlir. Onu yüksək temperaturda toz halında maqneziumla pentanın qarşılıqlı təsirində də almaq olar:



Mg_2C_3 suda həll olduqda propin (allilen) alınır:



Maqneziumun həll olan duzlarına soda məhlulu ilə təsir etdikdə mübadilə reaksiyası getmir və reaksiya nəticəsində əsasi-maqnezium-karbonat alınır:



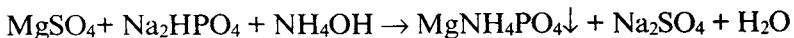
Alınan duz tibbdə ağ maqneziya adı ilə dişin doldurulması üçün istifadə olunan tərkibə əlavə edilir (bu məqsəd üçün maqnezium-oksiddən istifadə olunur).

Maqneziumun susuz duzları olduqca hiqroskopikdir. Bu cəhətdən $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ xüsusilə fərqlənir. Ondan «anhidron» adı ilə CO_2 , H_2S və s. qazların qurudulmasında istifadə olunur. Maqneziumun susuz duzları ammonyakla $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ və s. kimi ammiakaflar əmələ gətirir.

Maqneziumun duzlarından $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristalhidratına ingilis duzu (acı duz) deyilir və tibbdə istifadə olunur.

Maqnezium kompleks birləşmə əmələ gətirmir. İkiqat duzlarından dolomiti və karnaliti göstərmək olar. Zəif turşularla əmələ gətirdiyi duzlar – MgF_2 , MgCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ suda həll olmur.

Maqnezium ionunu təyin etmək üçün məhlula bir qədər ammonium-hidroksid, ammonium-xlorid və natrium-hidrofosfat məhlulları əlavə edilir. Reaksiya nəticəsində maqnezium ionu ağ rəngli maqnezium-ammonium-fosfat şəklində çökür:



Maqneziumun hidrokarbonat, xlorid və sulfat duzları suya codluq verir.

Tətbiqi. Maqnezium fotoaparatlarda, işıqlandırıcı güllə və mərmilərin istehsalında tətbiq edilir. İşıqlandırıcı tərkiblərin hazırlanmasında maqnezium oksigeni asan verə bilən maddələrlə birlikdə tətbiq edilir. Belə tərkiblərdən biri 45% Mg, 48% NaNO₃ və 7% üzvi yapışdırıcı maddədən ibarətdir. Gəmilərin sualtı hissəsini korroziyadan elektrokimyəvi üsulla mühafizə etmək üçün maqnezium protektor kimi tətbiq olunur. Metallotermiyada maqneziumdan Ti, Zr, V, U və s. metalların alınmasında reduksiyaedici kimi istifadə edirlər.

Maqnezium yüngül ərintilərin tərkibinə daxil edilir. Onun elektron (3-10% Al, 1-3% Zn, qalan hissəsi Mg) və maqnali (30-10% Mg, 70-90% Al) adlı ərintiləri raket texnikasında, aviasiyada, elektrotexnikada, avtomobil və cihazqayırma sənayesində istifadə olunur.

Maqneziumun bioloji əhəmiyyəti böyükdür. O, bitkilərdə xlorofilin tərkibinə daxil olmaqla fotosintez prosesində, orqanizmdə yağların və karbohidratların əmələ gəlməsində və ya parçalanmasında iştirak edir.

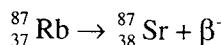
1.8. Kalsium yarımqrupu

IIA qrupun kalsium yarımqrupunu kalsium, stronium, barium və radium s-elementləri təşkil edir. Radiumu 1898-ci ildə Mariya Skladovskaya-Küri keşf etmiş, qalanları isə H. Devi tərəfindən elektroliz üsulu ilə alınmışdır.

Kalsium adı latinca yumşaq daş mənasında işlədilən «kalks» sözündən əmələ gəlmişdir. Elementin adı onun bəzi birləşmələrinin yumşaq olması ilə əlaqədardır. Stroniumda verilən ad Qərbi Şotlandiyadakı Stronsian adlı yerlə bağlıdır. Stronianit mineralı da burada tapılmışdır. Barium yunanca «baris» (ağır) sözündən götürülmüşdür. Latinca «radius» sözündən əmələ gələn radium «şüa» deməkdir.

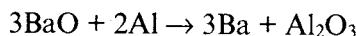
Təbiətdə tapılması. Təbiətdə kalsiumun 6, stroniumun 4, bariumun isə 7 izotopu vardır. Bunlardan ən geniş yayılan $^{40}_{20}\text{Ca}$ (96,97%),

$^{88}_{38}$ Sr (82,56%), $^{138}_{56}$ Ba (71,66%) izotoplardır. Stronsiumun təbiətdə rast gəlinən $^{87}_{38}$ Sr izotopu $^{87}_{37}$ Rb izotopun radiaktiv parçalanmasından əmələ gəlir:

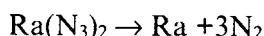


Kalsium yarımqrupu elementlərindən ən geniş yayılan kalsiumdur, O, yer qabığının kütə ilə 2,96%-ni, stronsium 0,04%-ni, barium 0,05%-ni, radium isə $1 \cdot 10^{-10}$ %-ni təşkil edir. Təbiətdə kalsium kalsit (əhəng daşı, mərmər, tabaşır) CaCO_3 , flüorid CaF_2 , dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhidrid CaSO_4 , fosforit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ və apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-$), stronsium selestin SrSO_4 , barium isə əsasən barit BaSO_4 mineralı şəklində rast gəlir.

Alınması. Kalsium və stronsium onların ərinmiş xlorid və ya flüoridlərinin elektrolizindən, bariüm isə alüminotermiya üsulu ilə alınır:



Metallotermiya üsulu ilə kalsium və stronsiumu da almaq olur. Stronsium və bariumun tətbiq sahəsinin məhdudluğunu ilə əla-qədar olaraq, onları az miqdarda istehsal edirlər. Radiumu sərbəst halda uran filizlərindən və ya radium-azidin $180-250^\circ\text{C}$ -də termiki parçalanmasından alırlar:



$\text{Ra}(\text{N}_3)_2$ isə aşağıdakı reaksiya əsasında alınır:



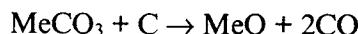
Xassələri. Kalsium yarımqrupu elementləri gümüşü-ağ, yumşaq və yüngül (radiumdan başqa) metallardır. Yumşaqlığını görə barium qurğuşuna oxşayır. Həvada dərhal oksidləşdiklərinə görə kalsiumu, adətən, qapaqlı metal qablarda, stronsium və bariumu isə ağ neftdə saxlayırlar.

Kalsium yarımqrupu elementləri qələvi metallardan sonra, xüsusilə berillium və maqneziuma nisbətən fəal metallardır, adı şe-

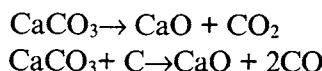
raitdə suyu parçalayır, havada qaldıqda onların səthi dərhal oksid təbəqəsi ilə örtülür. Təcrübədə oksidlərini karbonatlarının termiki parçalanmasından alırlar:



Karbonatlarının termiki davamlılığı Be – Ba sırasında artır. Karbonatların parçalanma temperaturunu aşağı salmaq üçün onları karbonla birlikdə qızdırırlar:



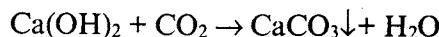
Bu halda reaksiyanın nisbətən asan getməsi entropiya faktorunun təsiri ilə, yəni 2 mol qaz halında maddənin əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Məsələn, aşağıdakı reaksiyalar üçün ΔG^0_{298} -nin qiymətinin



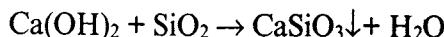
130 və 251 kC/mol olmasına baxmayaraq, ΔS^0_{298} uyğun olaraq 159 və 335 C/K olduğundan, ikinci reaksiya daha asan gedir.

Oksidlərindən CaO sönmüş əhəngin hazırlanmasında və kalsium-karbidin alınmasında, SrO şəkər istehsalında, BaO isə barium-peroksid almaq üçün istifadə olunur.

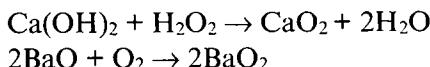
Kalsium-oksidə sönməmiş, kalsium-hidroksidə isə sönmüş əhəng və ya əhəng deyilir. Hidroksidin şəffaf məhlulu əhəng suyu adlanır. Əhənglə qumun su ilə qarışığından tikinti materialı kimi istifadə olunur. Qarışq havanın tərkibində olan karbon-dioksid ilə əhəng arasında gedən reaksiya nəticəsində bərkiyir:



Bununla yanaşı aşağıdakı proses də gedir:

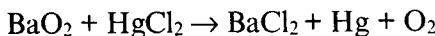


Kalsium və stronsiumun hidroksidinə hidrogen-peroksidin qatı məhlulu ilə təsir etdikdə, barium-oksidi isə havada qızdırıldıqda onların peroksidləri alınır:



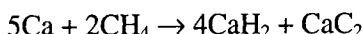
Təxminən 600°C -də əmələ gələn barium-peroksid 800°C -də ilkin maddələrə parçalanır. Bundan istifadə edərək keçən əsrədə havadan oksigen alırlar (Brin üsulu).

Peroksidləri suda pis həll olur, turşularla təsir etdikdə hidrogen-peroksid alınır, oksidləşdirici xassə daşıyır, ağır metalların duzları ilə reaksiyada isə reduksiyaedici xassə göstərir:



Kalsium yarımqrupu elementlərinin oksid və hidroksidləri əsasi xassəli birləşmələrdir. Onlar turşu və turşu oksidləri ilə duz əmələ gətirir. Duzlarını maye ammonyakda həll etdikdə alınan məhlul metal keçiriciliyinə malik olur.

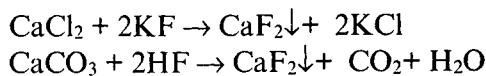
Kalsium yarımqrupu elementləri halogenlərlə adı şəraitdə, qızdırıldıqda isə digər qeyri-metallarla müvafiq birləşmələr əmələ gətirir: Mehal_2 , MeH_2 , Me_3N_2 , Me_3P_2 , MeS , Me_2Si və s. Onların hidridləri ağ rəngli kristal maddələrdir. Bunlardan kalsium-hidrid 800°C -də aşağıdakı reaksiya əsasında alınır:



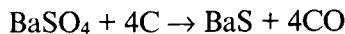
Kalsium-hidriddən çöl şəraitində (hərbi məqsədlər üçün) hidrogen almaq üçün istifadə olunur (1kq CaH_2 parçalandıqda 1000 litrə qədər H_2 ayrılır), $950-1180^{\circ}\text{C}$ intervalında bir sıra oksidləri (TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_3 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , və s.) reduksiya edir. Kalsium-hidriddən quruducu maddə kimi də istifadə olunur. O, hətta kristallaşma suyunu belə adsorbsiya edir. Barium-hidrid hidrogen-iəşdirmə prosesində katalizator kimi tətbiq olunur. Kalsium yarımqrupu elementlərinin halogenli birləşmələrindən kalsium-xlorid məhluldan $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristalhidratı şəklində ayrıılır. Onun buzla qarışığı (1,5 hissə $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 hissə buz) -50°C -yə qədər soyuqluq verir. Kalsium-xlorid qələvi və qələvi-torpaq metalların xloridləri ilə CaRbCl_3 , CaCsCl_3 , CaBaCl_4 və s. tərkibli ikiqat

duzlar əmələ gətirir, susuz halda quruducu maddə kimi işlədir, məhlul halında tibbdə qanın laxtalanma qabiliyyətini artırmaq üçün qəbul edilir. Stronsium-xloriddən elektroliz üsulu ilə metal almaq üçün istifadə olunur. Barium-xlorid zəhərlidir, kənd təsərrüfatı ziyanvericiləri ilə mübarizədə tətbiq edilir. Flüoridlərindən tətbiq olunan kalsium-flüoriddir, təbiətdə mineral şəklində rast gəlir, metallurgiyada filizi boş sūxurlardan ayırmaq üçün flüs kimi işlədir. Onun kristalları ultrabənövşəyi və infraqırmızı şüaları kvarsə nisbətən yaxşı keçirdiyi üçün optiki cihazlarda tətbiq edilir. Kalsium-flüoriddən neytronları uda bilən xüsusi şüşə növü hazırlanır.

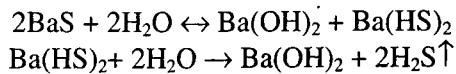
Kalsium-flüoridin təbii yataqları çox olmadığından, onu elementlərindən sintez etməklə yanaşı, aşağıdakı reaksiyalarla da alırlar:



Sulfidlərini almaq üçün, adətən, sulfatlarını yüksək temperaturda kömürlə reduksiya edirlər.



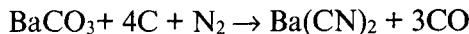
Sulfidlərinin suda həllolma qabiliyyəti Ca – Ba sırasında artır, suda həll olduqda hidroliz olunur:



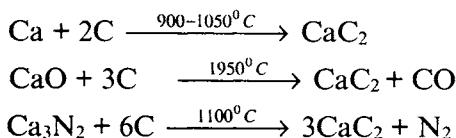
Kalsiumun birləşmələrindən ən geniş yayılan kalsium –karbonatdır. O, havanın karbon qazının təsiri nəticəsində tədricən suda həll olaraq turş duza çevrilir:



Barium-karbonatı kömürlə birlikdə azot qazı axınında közərt-dikdə barium-sianid alınır:



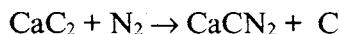
Kalsium yarımqrupu elementlerinin karbidlerindən texnikada istifadə olunan kalsium-karbiddir. Onu almaq üçün aşağıdakı üsullardan istifadə etmək olar:



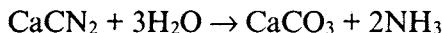
Kalsium-karbide su ilə təsir etdikdə asetilen alınır. Onun oksigenlə qarışğını yandırıqdə 3000°C istilik əmələ gəlir. Texnikada bundan metalların qaynaq edilməsində və kəsilməsində istifadə olunur.

Kalsium-karbidiñ tərkibində sulfid, arsenid və fosfid birləşmələri kimi kənar qarışıqlar olduqda, karbidin su ilə parçalanması zamanı hidrogen-sulfid, arsin və fosfin (H_2S , AsH_3 , PH_3) əmələ gəlir. Bunlar asetilenə pis qoxu verir (asetilen təmiz halda iysizdir).

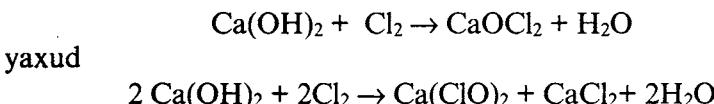
Kalsium-karbidi azot axınında qızdırıqdə kalsium-sianamid alınır:



Kalsium-sianamidin suda tədricən həll olması nəticəsində amonyak ayrıldığı üçün ondan gübrə kimi istifadə olunur:



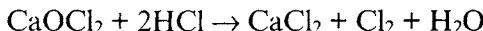
Kalsiumun geniş tətbiq olunan birləşmələrindən biri də xlorlu əhəngdir CaOCl_2 . Buna ağardıcı əhəng də deyilir. Xlor iyi verən ağ rəngli toz halında maddədir. Bundan ağardıcı kimi, dezinfeksiya işlərində və zəhərli qazların udulmasında istifadə olunur. Xlorlu əhəng kalsium-hidroksidə xlorla təsir etdikdə alınır:



Xlorlu əhəngə birinci halda xlorid və hipoxlorit turşularının, ikinci halda isə hipoxlorit turşusunun duzu kimi baxmaq olar:



Xlorlu əhəngə xlorid və ya sulfat turşuları ilə təsir etdikdə sərbəst xlor ayrılır:



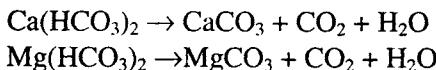
Kalsiumun birləşmələrindən $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gips) tibbdə və heykəltaraşlıqda geniş tətbiq edilir. Kalsiumun hidrokarbonat, xlorid və sulfat duzları suya codluq verir. Barium-sulfat suda həll olmayan ağ rəngli tozdur. Tibbdə mədə və bağırsaq yollarının rentgenoloji tədqiqatı zamanı qəbul edilir. Bariumun suda həll olan duzları zəhərlidir.

Tətbiqi. Kalsium yarımqrupu elementlərindən ən geniş tətbiq olunan kalsiumdur. Ondan pirometallurgiyada bəzi metalların (Cr, Ti, Zr, U və s.) alınmasında reduksiyaedici kimi istifadə edirlər. Bir sıra metallarla birlikdə (Be, Mg, Al, Cu, Pb, Bi və s.) müxtəlif ərintilərin tərkibinə daxil olur, neft məhsullarından kükürdün ayrılmışında, CaH_2 və CaC_2 birləşmələrinin alınmasında istifadə olunur.

Stroniumun amalqaması (civə ilə ərintisi) üçivalentli lantanoidləri ikivalentli birləşmələrə reduksiya edir. Bariumun qurğuşunla ərintisi mətbəədə tətbiq edilir.

1.9. Suyun codluğu

Təbii suların tərkibində Ca^{2+} , Mg^{2+} (cüzi miqdarda Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) kationları və HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- (cüzi miqdarda HSiO_3^- , SiO_3^{2-} , SO_3^{2-}) anionları olur. Tərkibində göstərilən ionlara uyğun gələn duzlar olan suya cod su deyilir. Həll olan duzun növündən asılı olaraq codluğun karbonatlı və qeyri-karbonatlı olmaqla iki yerə ayıırlar. Hidrokarbonatların əmələ gətirdiyi codluq karbonatlı codluq adlanır. Buna müvəqqəti codluq da deyilir. Belə ki, suyu qaynatıldığda hidrokarbonatlar temperatura qarşı davamsız olduqlarından parçalanaraq çökür:



Suya qeyri-karbonatlı codluq verən kalsium və maqneziumun sulfatları və xloridləridir. Bu duzların iştirakı ilə yaranan codluğa daimi codluq da deyilir. Karbonatlı və qeyri-karbonatlı codluq birlikdə ümumi codluq adlanır.

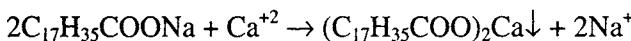
Codluğun vahidi olaraq 1 litr suda olan kalsium və maqnezium ionlarının mq-ekv-lərlə miqdarı götürülür. Suyun ümumi codluğu 1 litr suda olan kalsium və maqnezium ionlarının mq-ekvivalentlərinin cəmi ilə ifadə olunur:

$$C_{\text{ümumi}} = \left(\frac{\text{Ca}^{+2}}{20,04} + \frac{\text{Mg}^{+2}}{12,16} \right) \text{mq-ekv/l}$$

Codluğun 1 mq-ekv/l ilə göstəriləməsi o deməkdir ki, bir litr suda 20,04 mq kalsium ionu və ya 12,16 mq maqnezium ionu vardır. Suyun 1 litrində 4 mq-ekv kalsium və ya maqnezium ionu olduqda yumşaq su, 4-8 mq-ekv olduqda orta dərəcədə cod su, 8-12 mq-ekv olduqda cod su və 12 mq-ekv-dən çox olduqda isə ifrat cod su adlanır.

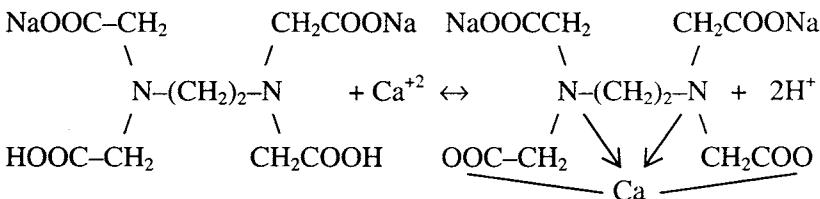
Təbii suların codluğu geniş intervalda dəyişir və ayrı-ayrı su hövzələrində müxtəlif olur. Bəzi hallarda eyni çayda codluq bütün il ərzində dəyişə bilir. Təbii sulardan yağış suyu ən yumşaq sudur.

Codluğu çox olan su bir sıra texniki məqsədlər üçün yaramır. Belə ki, buxar qazanlarında uzun müddət cod su işlətdikdə onun divarlarında ərp əmələ gəlir. Qalınlığı 1 mm olan ərp təbəqəsi istiliyi pis keçirdiyi üçün, yanacağıñ təxminən 5% artıq sərf edilməsinə səbəb olur. Cod suda sabun köpüklənmir, çünki sabunu təşkil edən stearin ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) və palmitin ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) turşularının həll olan natrium duzları, cod suda həll olmayan kalsium duzlarına çevrilir. Nəticədə sabunun yuyuculuq qabiliyyəti azalır.



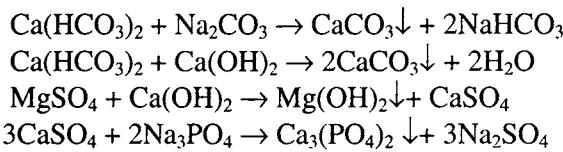
Suyun codluğu kompleksometrik üsulla təyin edilir. Bu üsulun əsasını suda olan kalsium və maqnezium ionlarının trilon-B (kompleksion) adlanan etilendiamintetrasirkə turşusunun ikiəvəzli

natrium duzu ilə daxili kompleks birləşmənin alınması təşkil edir. Məsələn, trilon - B kalsium ionu ilə kalsium-kompleksonat əmələ gətirir:



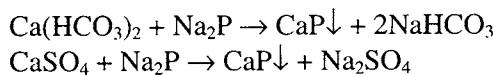
Bir sıra texnoloji proseslərdə, məsələn, parçaların boyanmasında cod sudan istifadə olunmur. Cod su ilə işlədilən radiatorların borularında əmələ gələn ərp onların tez sıradan çıxmasına səbəb olur. Göstərilən səbəblərə görə cod suyu istifadəyə verməzdən qabaq onu kalsium və maqnezium duzlarından təmizləmək lazımlıdır. Prosesə *suyun yumşaldılması* və ya *codluğun aradan qaldırılması* deyilir.

Suyu qaynatdıqda yalnız karbonatlı codluğunu aradan qaldırmaq mümkün olur. Hər iki codluğunu aradan qaldırmaq üçün kimyəvi üsullardan istifadə edilir və bu məqsədlə əhəng, soda, natrium-fosfat, natrium-heksametafosfat (NaPO_3)₆, boraks və müxtəlif ionitlərdən istifadə olunur:



İon mübadiləsi üsulu ilə suyun yumşaldılması üçün qeyri-üzvi və üzvi tərkibli sorbentlər tətbiq olunur. Qeyri-üzvi sorbent olaraq ən çox permutit adlı alümosilikat $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tətbiq edilir və sxematik olaraq Na_2R formulu ilə ifadə olunur. Permutiti süni yolla hazırlamaq üçün 3 hissə kaolin, 6 hissə kvarts və 12 hissə soda qarışığı birlikdə əridilir.

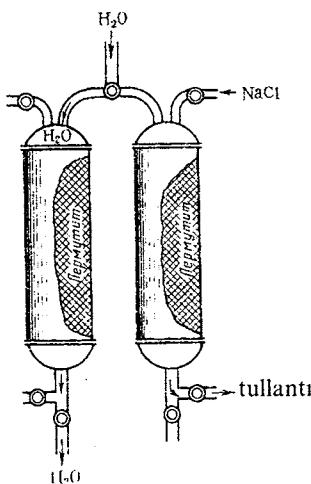
Permutit vasitəsilə codluğun aradan qaldırılması aşağıdakı reaksiyalar nəticəsində mümkün olur:



İşlədilmiş permutiti natrium-xloridin qatı məhlulu ilə yuyaraq yenidən istifadə edirlər :



Permutitlə suyun təmizlənmə sxemi 1.12-ci şəkildə verilmişdir.



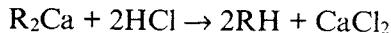
Şəkil 1.12. Permutitlə suyun təmizlənmə sxemi

Permutitin mübadilə tutumu kiçik olduğundan (təxminən 2 mq-ekv/q) ondan böyük miqyasda istifadə etmək olmur. Son vaxtlar suyun yumşaldılması üçün mübadilə tutumu yüksək olan (10 mq-ekv/q) sintetik üzvi qatranlardan istifadə edirlər. Bunlara ümumi şəkildə *ionitlər* deyilir.

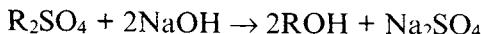
Ionitlər kationit və anionitlərə bölünür. Kationitlər kationlarını suda olan duzların kationları ilə, anionitlər isə anionlarını onların anionları ilə əvəz edir. Kationitlər qara və ya tünd qonur rəngli dənəciklər şəklində olur. Ən geniş yayılmış kationitlərə KU-1, KU-2, KU-23 və CBC daxildir. Anionitlər ağ, çəhrayı və ya

qəhvəyi rəngli dənəvər maddələrdir. Bunlardan AB-16, AB-17, AH-2F, EDE-10P göstərmək olar.

İstifadə olunmuş kationitləri bərpa (regenerasiya) etmək məq-sədilə kationitə xlorid və ya sulfat turşusu ilə təsir edirlər. Nəticədə kalsium və maqnezium ionları məhlula keçir, kationit isə hidrogen ionları ilə birləşir:



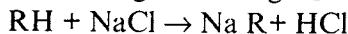
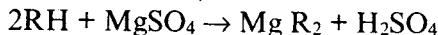
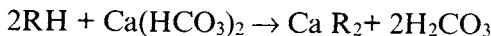
Anionitləri bərpa etmək üçün natrium-hidroksid məhlulun-dan istifadə edilir:



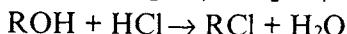
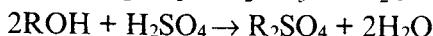
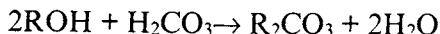
burada R – mürəkkəb üzvi radikaldır.

İonitlərdən üzvi turşuların və karbohidratların ayrılmamasında, vitaminlərin, alkaloidlərin və antibiotiklərin çökdürlülməsində, fermentlərin və başqa maddələrin təmizlənməsində istifadə olunur.

Suyun tam duzsuzlaşdırılması üçün onu əvvəlcə H^+ - katio-nitdən, sonra isə OH^- - anionitdən keçirirlər. Birinci mərhələdə suda olan duzların kationları qatranın üzərində sorbsiya olunur və məhlulda müxtəlif turşular əmələ gəlir:



İkinci mərhələdə suyu OH^- - anionitdən keçirdikdə neytrallaşma reaksiyası gedir:



Bu qayda ilə təmizlənmiş su distillə suyunu əvəz edə bilir.

II FƏSİL. P-ELEMENTLƏR

D.İ. Mendeleyevin dövri sistemində 30 p-elementi yerləşir. Onlar üçüncü qrupdan başlayaraq, bütün A qrup elementlərini (hidrogen və heliumdan başqa) təşkil edir. p-Elementlərin valent elektronları qrupdan qrupa keçdikcə 3-dən 8-ə qədər artır: ns^2np^1 – ns^2np^2 – ns^2np^3 – ns^2np^4 – ns^2np^5 – ns^2np^6 . Göstərilən istiqamətdə bu elementlərin oksidləşdirici xassələri də artır. Bu isə onların qeyri-metalliq xassələrinin tədricən qüvvətlənməsi ilə əlaqədardır.

2.1. IIIA qrup elementləri

Dövri sistemin IIIA qrupunu bor, alüminium, qallium, indium və tallium p-elementləri təşkil edir. Bu elementlərin bəzi xassələri 2.1-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 2.1

IIIA qrup elementlərinin bəzi xassələri

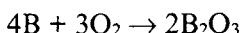
Xassələri	B	Al	Ga	In	Tl
Valent elektronları	$2s^2p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Nisbi atom kütləsi	10,81	26,98	69,72	114,82	204,37
Atom radiusu, nm	0,091	0,143	0,139	0,166	1,171
İon (M^{+3}) radiusu, nm	0,020	0,057	0,062	0,092	0,105
İonlaşma enerjisi, eV	8,3	5,99	6,00	5,78	6,1
Sıxlığı, q/sm^3	2,34	2,70	5,90	7,31	11,85
Ərimə temperaturu, $^{\circ}C$	2075	660	29,8	156,4	304
Qaynama temperaturu, $^{\circ}C$	3700	2300	2205	2000	1475

Atomlarının xarici elektron təbəqəsində üç valent elektronu yerləşir. Normal halda +1, həyəcanlanmış halda isə +3 oksidləşmə dərəcəsi göstərir:

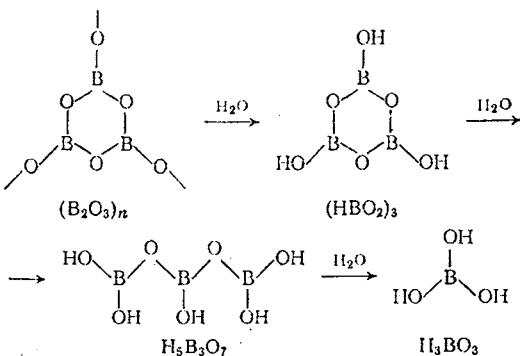


Xassələri. Bor amorf və kristallik olmaqla iki formada möv-cuddur. Amorf halda qonur, kristal halda isə tünd qara rəngdədir. Kristal forması (ərimə temperaturu 2300°C , qaynama temperaturu 3700°C) bərklik etibarilə almaza yaxındır. Bor adı şəraitdə istiliyi pis keçirir. Temperaturu 5°C -dən 100°C -yə qədər artırdıqda borun istilikkeçirmə qabiliyyəti 30 dəfə artır.

Bor adı şəraitdə olduqca passivdir, 700°C -də oksigenlə birləşrək borat anhidridi əmələ gətirir:



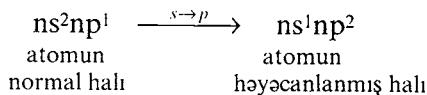
Borat anhidridi rəngsiz, hiqroskopik, kristallik maddədir (ərimə temperaturu 450°C , qaynama temperaturu 2250°C). O, asanlıqla polimerləşrək şüşəyəbənzər hala keçir. Suda həll olduqda ortoborat (borat) turşusu alınır. Borat anhidridinin hidratlaşması aşağıdakı sxemlə göstərilir:



Borat turşusu 171°C -də əriyən ağ rəngli kristal maddədir, isti suda yaxşı həll olur, tibbdə dezinfeksiyaedici kimi, dəri aşılamaqda, mina və müxtəlif boyaların hazırlanmasında, eləcə də konserv istehsalında istifadə olunur.

Borat turşusunu, adətən, boraksdan alırlar:





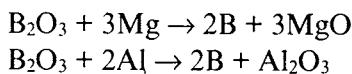
Nəzərdən keçirilən elementlərin metalliq xassələri B – Tl sırasında getdikcə qüvvətlənir. Bor qeyri-metaldır, birləşmələrdə əsasən kovalent rabitə əmələ gətirir və bu cəhətdən silisiuma oxşayır. Alüminium, gallium və indium amfoter xassəli metallardır.

2.2. Bor

Bor 1808-ci ildə Fransa alimləri L.Tenar və J.Gey-Lüssak tərəfindən kəşf edilmişdir. 1815-ci ildə rus kimyaçısı V.M.Severgin sıra nömrəsi 5 olan elementi bor adlandırmağı təklif etmişdir. Bu ad ərəbcə borak, yunanca boraks sözündən əmələ gəlmişdir.

Təbiətdə tapılması. Bor təbiətdə birləşmələr şəklində tapılır. O, yer qabığının kütlə ilə $3 \cdot 10^{-4}\%$ -ni təşkil edir. Təbii bor iki izotopdan ibarətdir: $^{10}_5\text{B}$ (19,57%), $^{11}_5\text{B}$ (80,43%). Mühüm mineralları bunlardır: sassolin H_3BO_3 , boraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kernit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, borkalsit $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, datolit $\text{CaHBO}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

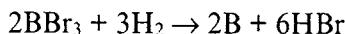
Alinması. Boru sərbəst halda almaq üçün borat anhidridini maqnezium və ya alüminiumla reduksiya edirlər:



Alınan kütləyə xlorid turşusu ilə təsir etdikdə bor çökür:

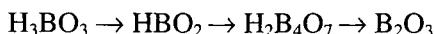


Bu üsulla alınan bor amorf halda olur. Boru kristal halında almaq üçün onun bromidini közərdilmiş halda volfram və ya tantal məftili üzərində hidrogenlə reduksiya edirlər:



Cox təmiz (99,5%) boru flüoroboratları ərinmiş halda elektrolis etməklə alırlar:

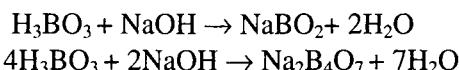
Borat turşusu temperatura qarşı davamsızdır. Onu 100°C -yə qədər qızdırıldıqda tədricən suyunu itirərək əvvəl metaborat turşusuna, sonra tetraborat turşusuna və nəhayət, borat anhidridinə çevirilir:



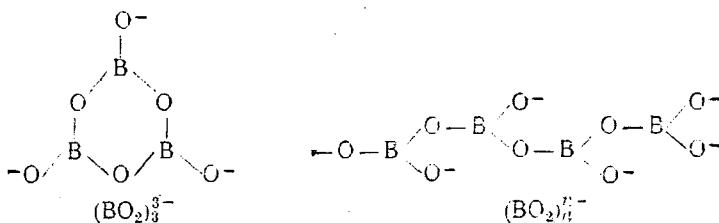
H_3BO_3 çox zəif turşudur ($K_1 = 7,3 \cdot 10^{-10}$). Başqa turşulardan fərqli olaraq onun turşuluq xassəsi protonun ayrılması ilə deyil, OH^- ionunu özünə birləşdirməsilə baş verir:



Ortaborat turşusunun neytrallaşması zamanı ortoboratlar əmələ gəlmir. Onun qələvələrlə reaksiyasından metaborat və tetraboratlar alınır:



Metaboratlar da polimer maddələrdir. Trimetaborat anionu $(\text{BO}_2)_3^{3-}$, KBO_2 , NaBO_2 kristalında tsiklik, polimetaborat anionu $(\text{BO}_2)_n^{n-}$ isə LiBO_2 , $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ kristalında xətti ziqzaqvari quruluşa malikdir:

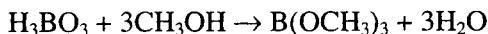


Ortaboratın hətta fəal metallarla belə alınmamasının səbəbi borat turşusunun zəif dissosiasiyası və əmələ gələn birləşmələrin tam hidrolizi ilə əlaqədardır. Meta- və tetraboratlar isə nisbətən zəif hidroliz olunur.

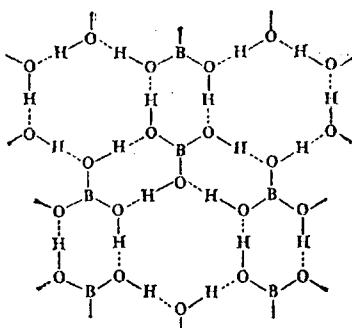
Borun turşularından nisbətən qüvvətlisi tetraborat turşusudur ($K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-5}$).

Duru məhlulda yalnız borat turşusu mövcuddur və borun digər turşuları su ilə birləşərək bu turşuya çevirilir. Borat turşusu təbəqəli quruluşludur. Onun molekulları hidrogen rabitəsi hesabına polimerləşir (Şəkil 2.1).

Qızdırıldıqda və sulfat turşusu katalizator olduqda borat turşusu metil spirti ilə parlaq yaşıl rənglə yanan trimetilborat efiri əmələ gətirir:

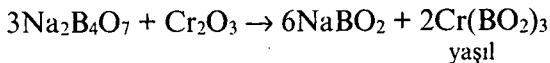
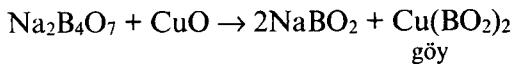


Bu reaksiyadan analitik kimyada borat turşusunun vəsfini təyin edilməsində istifadə olunur.



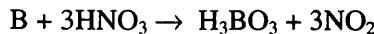
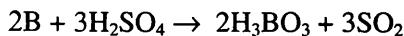
Şəkil 2.1. Borat turşusunun kristal quruluşu

Boraksı metal oksidləri ilə birlikdə əritdikdə müxtəlif rəngli metaboratlar alınır:



Bu reaksiyalardan analitik kimyada metalların vəsfini təyinində istifadə olunur. Boraksın lehimləmə işlərində tətbiqi də bu reaksiyaya əsaslanır. Bu halda boraks oksid təbəqəsi ilə birləşərək metallin səthini təmizləyir.

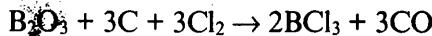
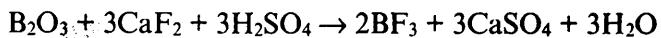
Közərdilmiş borun üzərindən su buxarı keçirdikdə borat anhidridi və hidrogen alınır. Bora oksidləşdirici xassə daşımayan turşular təsir etmir. Qızdırıldıqda qatı nitrat və sulfat turşuları onu borat turşusuna qədər oksidləşdirir:



Bor qələvilərin qatı məhlullarında həll olur və nəticədə metaboratlar əmələ gelir:

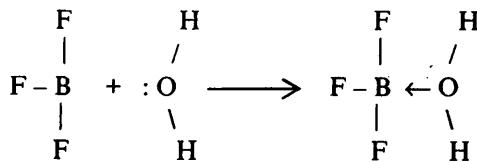


Qızdırıldıqda bor halogenlərlə birləşir. Onun BF_3 və BCl_3 birləşmələrini aşağıdakı reaksiyalar üzrə də almaq olar:

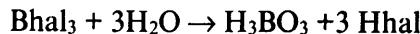


BF_3 - qaz, BCl_3 və BBr_3 - maye, BI_3 isə bərk maddədir. Bu birləşmələrin davamlılığı BF_3 - BCl_3 - BBr_3 - BI_3 sırasında azalır.

Borun halogenli birləşmələri kimyəvi reaksiyalarda akseptor rolunu oynayır. Məsələn, BF_3 su ilə ərimə temperaturu $10,2^\circ\text{C}$ olan $\text{BF}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ tərkibli kristalhidrat əmələ gətirir:

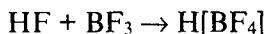


Borun halogenli birləşmələrinin turşu xassəsi onların su ilə reaksiyasında müşahidə edilir:



Reaksiya nəticəsində H_3BO_3 alındığı üçün borun halogenidlərinə borat turşusunun halogen anhidridi də deyilir. Borun digər

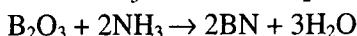
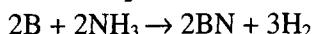
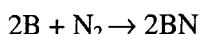
halogenidlərindən fərqli olaraq BF_3 flüorid turşusu ilə flüoroborat turşusu əmələ gətirir:



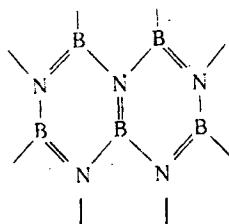
Flüoroborat turşusu qüvvətli turşudur.

Bor yüksək temperaturda kükürdlə B_2S_3 , fosforla BP və karbonla $(\text{B}_{12}\text{C}_3)_x$ və ya $(\text{B}_4\text{C})_x$ tərkibli birləşmələr əmələ gətirir. B_2S_3 borat anhidridi kimi qeyri-üzvi polimerdir, su ilə tam hidroliz olunur. Borun karbidi yüksək bərkliyə malik qara rəngli polimer maddədir, oksigenin, xlorun və turşuların təsirinə qarşı davamlıdır, ondan kəsici alətlər hazırlanır. Bor-fosfid qəhvəyi rəngli, kvarsdan bərk və yarımkəciriçi xassəyə malik olan kristal maddədir.

Borun nitridini aşağıdakı reaksiyalar üzrə almaq olar:

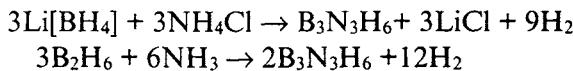


Bor-nitrid ağ rəngli toz halında polimer $(\text{BN})_x$ maddədir, 3000°C -də əriyir, xassəcə qrafitə oxşayır, kristal qəfəsləri eyni quruşluşudur, düzgün altibucaqlılardan təşkil olunmuş paralel təbəqələrdə bor və azot atomları növbələşir, qrafit kimi turşulara (flüorid turşusundan başqa) və qələvələrə qarşı davamlıdır. Hər ikisindən temperatura qarşı davamlı sürtgү yağıları hazırlanır. Qrafitdən fərqli olaraq ağ rənglidir. Göstərilən oxşarlıqla əsasən bor-nitridə ağ qrafit də deyilir. Ağ qrafit yarımkəciriçidir. Bor-nitridin kristal qəfəsi 62000 atm. təzyiqdə və 1350°C -də dəyişikliyə uğrayaraq almazaoxşar quruluşa çevrilir. Bor-nitridin bu qayda ilə alınan kristal forması borazon adlanır. Borazon və almaz eyni bərkliyə malikdir,

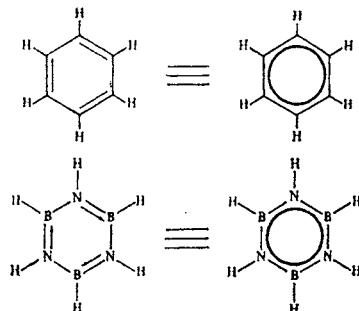


lakin borazon temperatura və zərbəyə qarşı daha davamlıdır. Almaz 700-800°C-də yandığı halda, borazon 2000°C-də parçalanır. Borazonla almazın oxşarlığı B – N və C – C rabitələrində iştirak edən elektronların sayca eyni olması ilə izah edilir.

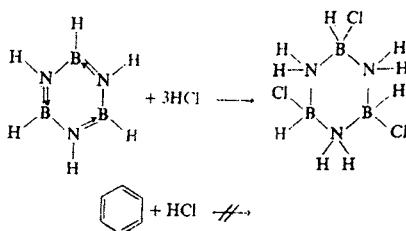
Borun azotla əmələ gətirdiyi birləşmələrdən biri də triborin-triimiddir $B_3N_3H_6$. Buna borazol, yaxud borazin də deyilir. O, aşağıdakı reaksiyalar əsasında alınır:

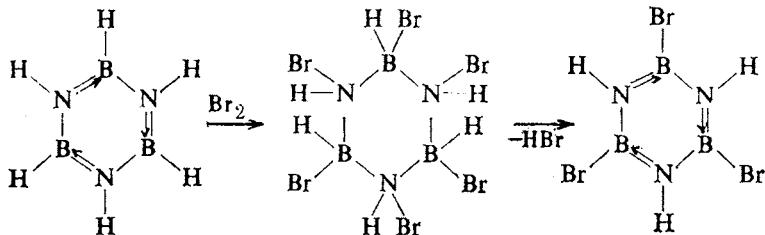


Borazol 53^0C -də qaynayan rəngsiz mayedir. Fiziki xassələrinə və quruluşuna görə benzola çox yaxındır. Borazolda quruluş vahidləri bir-birilə növbələşən BH və NH -dan ibarətdir:

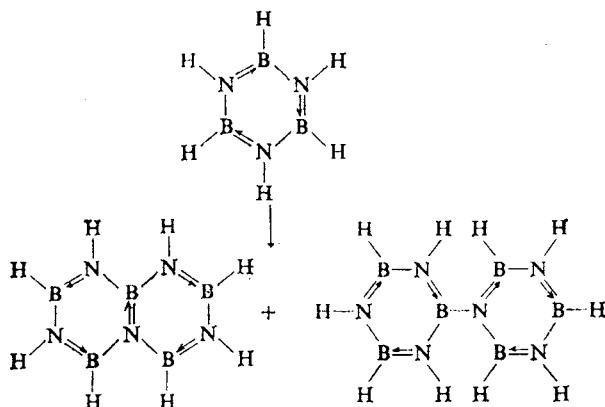


Benzoldan fəqli olaraq, borazolun nüvəsi özünün polyarlığı sayəsində birləşmə reaksiyalarına daha asan daxil olur. Məsələn, borazol HCl və Br_2 ilə aşağıdakı tənliklər üzrə qarşılıqlı təsirdə olur:

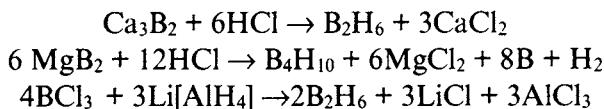




Borazolinun naftalin və difenil analoqları onun pirolizindən alınır:



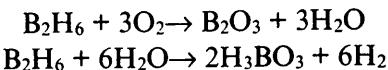
Borun hidrogenlə əmələ gətirdiyi birləşmələrə boranlar deyilir. Onları almaq üçün boridlərə turşularla, yaxud bor-xloridə litium-alüminium-hidridlə təsir edirlər:



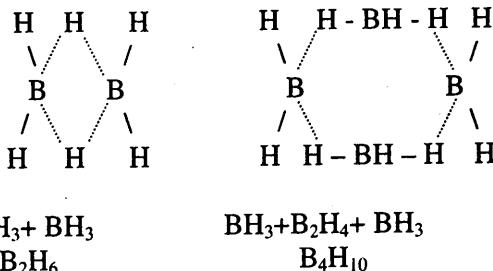
Reaksiya nəticəsində B_4H_{10} (maye), $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (bərk) boranlar da alınır. Onları havasız şəraitdə fraksiyalı distillə etməklə bir-birindən ayıırlar.

Boranları almaq üçün xammal olaraq diborandan da istifadə olunur. Bu məqsədlə onu havasız şəraitdə 200-250°C-yə qədər

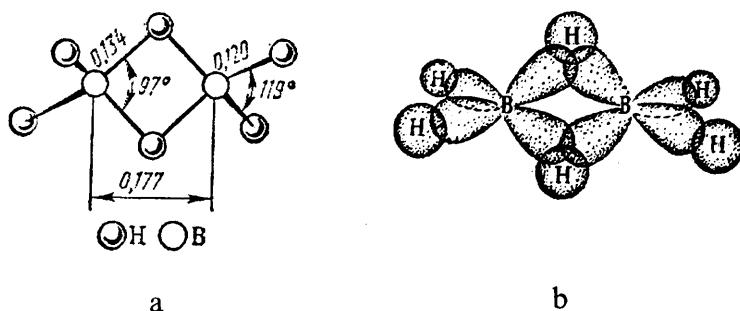
qızdırılmış borudan keçirdikdə B_5H_9 , $115^{\circ}C$ -də isə nisbətən az davamlı B_5H_{11} alınır. Boranlar pis iyi, zəhərli maddələrdir, yandırıldıqda borat anhidridi, su ilə təsir etdikdə isə borat turşusu alınır:



Boranlara karbohidrogenlərin və silanların analoqları kimi baxmaq olar. Diboran və tetraboranın quruluş formulu aşağıda göstərilir:



Diboranın quruluşu (a) və atom orbitallarının bir-birini örtmə sxemi (b) 2.2-ci şəkildə göstərilmişdir.



Şəkil 2.2. Diboranın quruluşu (a) və atom orbitallarının bir-birini örtmə sxemi (b)

Borun hidrogenli birləşmələrinin istiliktörətmə qabiliyyəti müvafiq karbohidrogenlərin istiliktörətmə qabiliyyətindən çoxdur (məsələn, C_2H_6 üçün 1425 kC/mol , B_2H_6 üçün 2025 kC/mol -dur).

Buna əsasən, onlardan raket texnikasında yanacaq kimi istifadə edilir.

Borun metallarla birləşmələrinə *boridlər* deyilir. Boridləri almaq üçün boru metalla birlikdə eridirlər. Me_mB_n tipli boridlərdə borun oksidləşmə dərəcəsi -3-dür. Boridlər valentlik cəhətdən normal tərkibli (Na_3B , MnB , CrB) və qeyri-normal tərkibli (Mn_2B , Mn_4B , W_2B , AlB_2 , AlB_{12}) olur. Belə boridlərdə ion, kovalent və metal rabitələri təsir göstərir. Boridlərin eksəriyyəti yüksək sərtliyi, çox yüksək temperaturda ($2000-3200^{\circ}C$) odadavamlılığı, kimyəvi təsirsizliyi ilə seçilən bərk maddələrdir. Boridlərdən abraziv, kəsici və odadavamlı alətlər, atom reaktorlarında tənzimedicilər, neytron şüalarından mühafizə olunmaq üçün müxtəlif qurğular hazırlanır, reaktiv mühərriklərin hissələrinin, qaz turbinləri pərlərinin hazırlanmasında istifadə olunur.

Tətbiqi. Bor xüsusi növ polad istehsalında tətbiq olunur. Polada 0,02% bor qatıldıqda ona bərklik verir. Yüksək temperaturda poladin səthini toz halında borla doydurduqda onun möhkəmliyi artır. Borun $^{10}_5B$ izotopu nüvə reaksiyalarının sürətini azaldır. Kristallik bordan yarımkəçirici kimi istifadə olunur.

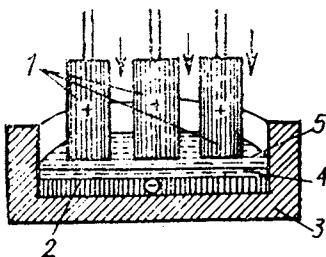
2.3. Alüminium

Alüminiumu ilk dəfə sərbəst halda Danimarka alimi Ersted 1825-ci ildə susuz alüminium-xloridi kalium amalqaması ilə birlikdə qızdırmaqla almışdır. Elementin adı zəy mənasını verən «kalümen» sözündən əmələ gəlmişdir. 1856-ci ildə fransız alimi Seng-Kler Devil alüminiumu elektrokimyəvi üsulla almışdır.

Təbiətdə tapılması. Alüminium yer qabığının kütlə ilə 8,8%-ni təşkil etməklə metallar arasında birinci, bütün elementlər arasında isə oksigen və silisiumdan sonra üçüncü yeri tutur. Təbii alüminiumun bir stabil izotopu $^{27}_{13}Al$ vardır. Mühüm mineralları korund Al_2O_3 , boksit $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, kriolit $Na_3[AlF_6]$, alunit $KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_3$, ortoklaz $K[AlSi_3O_8]$, albit $Na[AlSi_3O_8]$, nefelin $Na[AlSiO_4]$, kaolin (gil) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ və s.

Alınması. Alüminiumu almaq üçün susuzlaşdırılmış və kənar qarışqlardan təmizlənmiş boksitdən istifadə edilir. Boksitin elektrikkeçiriciliyini artırmaq və ərimə temperaturunu ($2072^{\circ}C$) aşağı salmaq üçün 6-8% boksit ilə 92-94% kriolit qarışığı götürülür ki,

bu da elektrolizi təxminən 1000°C -də aparmağa şərait yaradır (şəkil 2.3). Bu üsul 1886-cı ildə Heru (Fransa) və Xoll (ABŞ) tərəfindən verilmişdir.

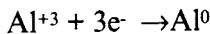


Şəkil 2.3. Alüminiumun alınması üçün işlədilən vannanın sxemi : 1.Anod 2.Katod 3.Vannanın korpusu 4.Maye halda alüminium 5. Boksitlə kriolitin ərinmiş halda qarışığı

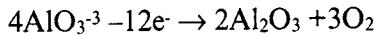
Vannanın divarları və dibi istiliyi keçirmeyən materialla döşənir və üzərinə qrafitdən üz çəkilir. Proses zamanı bu hissə katod rolunu oynayır. Anod kimi vannaya kömür çubuqlar daxil edilir. Elektroliz prosesində ərimiş bokxit aşağıdakı sxem üzrə termiki dissosiasiya edir:



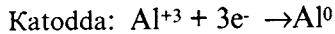
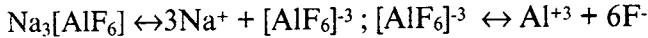
Katodda alüminium reduksiya olunur və alınan metal vaxtaşırı boşaldılır:



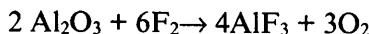
Anodda AlO_3^{-3} ionları oksidə çevrilir və əmələ gələn oksigen atomları anodun materialı ilə CO və CO_2 əmələ getirir.



Prosesdə korund ilə yanaşı kriolitin də elektrolizə uğraması ehtimal olunur:



Anodda ayrılan flüor Al_2O_3 ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq AlF_3 əmələ gətirir və nəticədə kriolitin miqdarı sabit qalır:

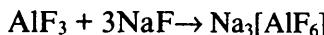
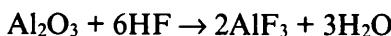


Alüminiumu 99,999% təmiz halda almaq üçün onu alüminium-flüoridlə birlikdə 1000°C -də vakuumda qovurlar. Alüminiumun AlF_3 ilə qarşılıqlı təsirindən alüminium- subflüorid AlF əmələ gəlir ki, bu da 800°C -dən aşağı temperaturda alüminiuma və alüminium-flüoridə parçalanır:

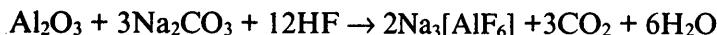


Azərbaycanda alüminium alunitdən istehsal olunur.

Elektroliz prosesində istifadə olunan kriolit süni yolla da alınır:



və ya



Xassələri. Alüminium gümüşü-ağ rəngli, yumşaq metaldır, istiliyi və elektriqi yaxşı keçirir, havada qaldıqda üzərində əmələ gələn oksid təbəqəsi alüminiumu korroziyadan müdafiə edir, nəm havada qaldıqda səthində nazik hidroksid təbəqəsi əmələ gəlir, xirdalanmış halda közərtidikdə şiddətli alovla yanaraq oksidə çevrilir:

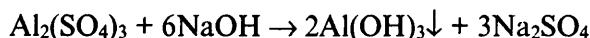


Alüminium-oksid ağ rəngli, çətin əriyən, suda həll olmayan maddədir, bərkliyi almaza yaxındır, təbiətdə korund mineralı şəklində rast gəlir, kristalları şəffaf göy rəngli olduqda sapfir, tünd qırmızı rəngli olduqda isə rubin (yaqut) adlanır (korundun tərkibində titan və dəmir oksidləri olduqda göy, xrom 3-oksid olduqda isə qırmızı rəngdə olur). Bunlardan daş-qاش kimi, rubindən isə həm də dəqiq mexanizmlərdə istifadə olunur. Korund təmiz və şəffaf olmadıqda, ondan sumbata kağızı və itiləyici daşlar hazırlanır.

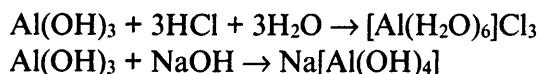
Hazırda alüminium-oksid tozunu xrom 3-oksidlə birlikdə 2000°C -də közərtməklə süni rugin alınır.

Alüminium-oksidin üç modifikasiyası məlumdur: α , β , γ . α -Modifikasiya korund adlanır. Alüminium-oksiddə atomlararası rabitə yüksək davamlılığa malikdir. Al-O rabitəsinin davamlılığı alüminiumun boş d-orbitalı və oksigenin istifadə olunmamış elektron cütü ilə donor-akseptor rabitəsinin yaranması hesabına olur. Onun sərtliyi, yüksək ərimə (2072°C) və qaynama (3500°C) temperaturu, odadavamlığı -Al - O - Al - rabitəsinin çoxluğu ilə izah olunur. Odur ki, korund otaq temperaturunda su, turşu və qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olmur. Al_2O_3 kəsici və odadavamlı material kimi tətbiq olunur, kimyəvi davamlı keramika hazırlanır, sement və farfor istehsalında tətbiq olunur. Alüminium-oksidin silisium-dioksidlə (alümosilikat əsaslı odadavamlı material $\text{Al}_2[\text{SiO}_5]$) və onun maqnezium-oksidlə qarışığı (spinel əsaslı odadavamlı material $\text{Mg}[\text{Al}_2\text{O}_4]$) daha əhəmiyyətlidir. Susuzlaşdırılmış Al_2O_3 xromatoqrafiyada və katalizator kimi tətbiq olunur.

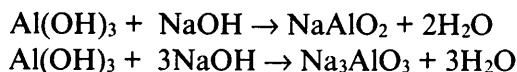
Alüminium-hidroksidi alüminiumun suda həll olan duzlarına qələvilərlə təsir etməklə alırlar:



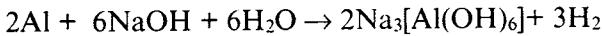
Alüminium-hidroksid amfoter xassəli olduğundan turşu və qələvilərlə müvafiq duzlar əmələ gətirir:



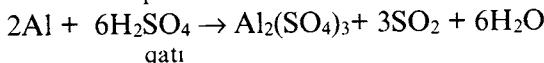
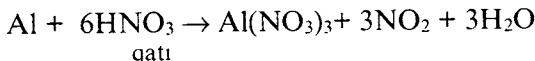
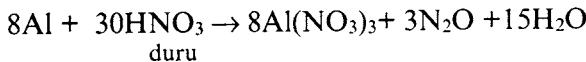
Susuz alüminatlar almaq üçün alüminiumun oksid və ya hidroksidini qələvilərlə birlikdə közərdirlər. Reaksiya nəticəsində metə- və ortoalüminatlar alınır:



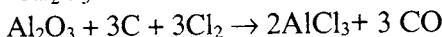
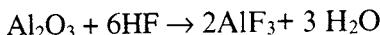
Səthi oksid təbəqəsindən təmizlənmiş alüminium sudan hidrogeni çıxarıır. Lakin üzərində həll olmayan hidroksid təbəqəsi əmələ gəldiyi üçün reaksiya davam etmir. Mühitə qələvi əlavə etdikdə reaksiya sürətlə gedir:



Alüminium duru turşulardan hidrogeni çıkarır. Qatı sulfat və nitrat turşuları alüminiumu passivləşdirir. Buna görə də bu turşuları alüminium qablarda daşımaq və saxlamaq mümkündür. Alüminium duru nitrat turşusunda asanlıqla həll olur, qatı nitrat və qatı sulfat turşularında qızdırıldıqda reaksiyaya daxil olur:



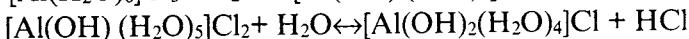
Alüminiumu qızdırıldıqda bir sıra qeyri-metallarla birləşir. Halogenidlərindən flüorid və xloridi əsasən aşağıdakı reaksiyalar əsasında alınır:



Yodla reaksiya katalizator (su) iştirakında gedir. AlF_3 bəzi xassələrinə görə alüminiumun başqa halogenidlərindən kəskin fərqlənir: suda həll olmur, ərimir, 1040°C -də süblimə edir, kimyəvi passivdir. AlCl_3 , AlBr_3 və AlI_3 bərk kristal maddələrdir, ərimə temperaturu azdır (100 - 190°C), suda və üzvi həllədicilərdə yaxşı həll olur, kimyəvi fəal birləşmələrdir. Onlar nəm havada hidroliz nəticəsində tüstülənir:

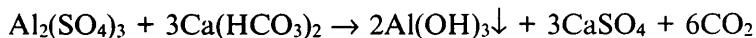


Alüminium-xloridin hidroliz reaksiyası əslində belə gedir:



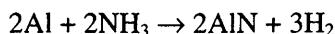
Alüminiumun təcrübi əhəmiyyətə malik duzlarından biri də alüminium-sulfatdır. Onun kristalhidratından - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ suyun təmizlənməsində, parçaların rənglənməsində, zəyin alınma-

sında və s. məqsədlər üçün istifadə olunur. Suyun təmizlənməsi aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır:

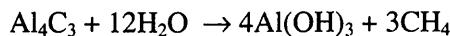


Zəy Me⁺¹Me⁺³(SO₄)₂·12H₂O tərkibli ikiqat duzlardır. Burada Me⁺¹ - K⁺¹, Na⁺¹, NH₄⁺¹, Me⁺³ - Al⁺³, Cr⁺³, Fe⁺³ olur. Zəydən boyaqçılıqda, dərinin aşılanmasında, suyun təmizlənməsində istifadə olunur.

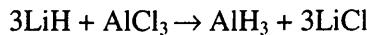
Alüminium-nitrid ~ 800°C-də elementlərindən sintez olunur. Onu temperatur şəraitində belə də almaq olar:



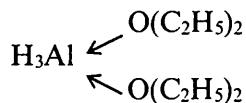
Alüminium-nitrid ağ rəngli tozdur. Tərkibində az miqdarda silisium olduqda fosforosensiya xassəsinə malik olur. Elementlərindən sintez etməklə alüminiumun AlP, Al₂S₃ və Al₄C₃ birləşmələrini də almaq olar. Alüminium-sulfid və alüminium-karbidi su ilə təsir etdikdə parçalanır. Alüminium-karbidi su ilə reaksiyadan laboratoriyyada metan almaq üçün istifadə olunur:



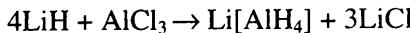
Alüminium hidrogenlə bilavasitə birləşmir. Onun hidridini almaq üçün efir mühitində alüminium-xloridə litium-hidridlə təsir edirlər:



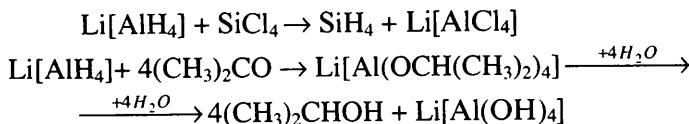
Əmələ gələn hidrid polimer maddədir (AlH₃)_x. Onu sərbəst halda almaq olmur. Lakin efir mühitində bir müddət monoformada qala bilir. Buna səbəb aşağıda göstərilən ikiqat birləşmənin əmələ gəlməsidir:



Yuxarıdakı tənlik üzrə litium-hidridi dörd mol götürdükdə litium-alüminium-hidrid (alanat) alınır:



Alanatlar reduksiyonudur. Litium-alanat çətin hidrogenləşən elementlərin hidridlərinin alınmasında və üzvi sintezdə tətbiq olunur:



Qeyd etmək lazımdır ki, bor və alüminiumun xarici elektron təbəqəsinin eyni quruluşlu olması, onların bəzi xassələrinin oxşarlığına səbəb olur. Məsələn, hər iki element üçün +3 oksidləşmə dərəcəsi xarakterdir. Lakin alüminiumun atom radiusu (0,143 nm) borun atom radiusuna (0,091 nm) nisbətən böyükdür. Bundan başqa, alüminiumun atomunda əlavə olaraq 8-elektronla aralıq təbəqə də yerləşdiyindən, valent elektronlarının nüvə ilə rabitəsi zəifdir. Buna görə də, alüminiumun ionlaşma enerjisi kiçik, metalliq xassəsi isə bora nisbətən üstündür. Bununla belə, alüminiumun digər elementlərlə əmələ gətirdiyi rabitə əsas etibarilə kovalent xarakterlidir.

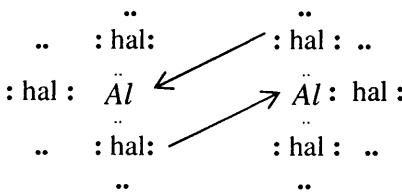
Alüminiumu (eləcə də gallium yarımqrupu elementlərini) bor-dan fərqləndirən başqa xüsusiyyət, onun xarici elektron təbəqəsində d-yarımsəviyyənin olmasıdır. Odur ki, kompleks birləşmələrdə alüminiumun koordinasiya ədədi borda olduğu kimi 4, həm də 6 ola bilər.

Alüminiumun duzlarından AlCl_3 üzvi sintezdə katalizator kimi tətbiq edilir, suda həll olduqda çoxlu istilik ayrılır, məhlulu buxarlandırıldıqda hidroliz prosesi gedir və nəticədə HCl ayrılır, Al(OH)_3 isə çökür, buxarlanma xlorid turşusunun artıq miqdarının iştirakı ilə aparıldıqda isə $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tərkibli kristalhidrat alınır.

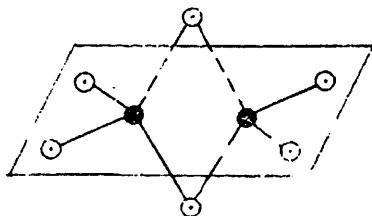
Alüminiumun əksər halda kovalent rabitə əmələ gətirməsi, onun birləşmələrinin xassələrinə təsir göstərir. Məsələn, susuz AlCl_3 ərinmiş halda električki keçirmir. Buna görə də o, alüminiumun elektroliz üsulu ilə alınması üçün yaramır.

Alüminiumun AlE_3 tipli birləşmələri elektron çatışmamazlığı ilə fərqlənir. Belə birləşmələrdə alüminium atomunun xarici elektron təbəqəsində 6 elektron olur. Belə hallarda alüminium atomu

daha bir elektron cütünün akseptoru ola bilər. Bununla əlaqədar olaraq alüminium-halogenidlər aşağıdakı sxem üzrə dimer əmələ gətirir:



2.4-cü şəkildə Al_2Cl_6 -nın fəza quruluşu verilmişdir.



Şəkil 2.4. Al_2Cl_6 -nın fəza quruluşu:
qara kürəciklər Al, ağ kürəciklər Cl
atomlarıdır

Tətbiqi. Texnikada istifadə olunmasına görə alüminium metallar içerisinde dəmirdən sonra ikinci yeri tutur. Yüksək elektrik-keçiriciliyinə görə elektrik şəbəkələrində, məişətdə işlədilən müxtəlif qab-qacaqdan tutmuş xalq təsərrüfatının, demək olar ki, bütün sahələrində geniş tətbiq olunur. Yüngül, plastik və korroziyaya qarşı davamlı olduğundan onun döralümin (94% Al, 4% Cu, 1,5% Mg, 0,5% Mn, Fe, Si) adlı ərintisi aviasiya və maşınqayırmada xüsusi yer tutur. Başqa ərintilərindən silumini (86-90% Al, 10-13% Si, 1% Fe) və maqnalini (90% Al, 10% Mg) göstərmək olar. Alüminiumun ərintilərindən Yerin birinci süni peykinin hazırlanmasında istifadə olunmuşdur. Polad və çuqun məmulatları korroziya-dan mühafizə etmək üçün onların səthi alüminium tozu ilə doydurulur. Yüksək temperaturda aparılan bu proses alitre etmək adlanır. Pirometallurgiyada metal oksidlərini reduksiya etmək üçün alüminiumdan istifadə olunur. Alüminium alüminotermiya üsulu ilə metalların (Mn, Cr, W, V və s.) alınmasında tətbiq edilir. Xır-

da tozşəkilli alüminiumla maqnetitin qarışığı ($8\text{Al} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4$) termit adlanır və ondan reşlərin qaynaq edilməsində istifadə olunur. Alüminiumun d-metallarla birləşmələri—alüminidləri (NiAl , Ni_3Al , TiAl , Ti_3Al , CoAl və s.) odadavamlı (1200°C -ə qədər) materiallardır. Alüminiumun AlP , AlAs , AlSb birləşmələri yarımkəciri xassəyə malikdir. Trietilalüminiumla titan 4-xloridin ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$) qarışından (Si qler katalizatoru) aşağı təzyiqdə (0,5-6 atm.) polietilenin alınmasında istifadə olunur.

2.4. Qallium yarımqrupu

Qallium yarımqrupunu qallium, indium və tallium p-elementləri təşkil edir. Onların eyni yarımqrupda birləşdirilməsi atomlarının xarici və ondan əvvəlki elektron təbəqəsində yerləşən elektronların sayca bərabər olmasıdır: $(n-1)\text{s}^2\text{p}^6\text{d}^{10} n\text{s}^2\text{p}^1$.

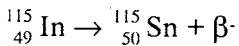
Qalliumun təbiətdə mövcud olması haqqında D.İ. Mendeleyev 1871-ci ildə qabaqcadan xəbər vermiş, 1875-ci ildə Fransa alimi Lekok de-Buabodran tərəfindən kəşf edilmiş və Fransanın şərəfinə adlandırılmışdır (latınca Fransa qalliya adlanır).

İndium 1863-cü ildə alman alımları F. Reyx və İ. Rixter tərəfin-dən sfalerit mineralının tərkibində kəşf edilmişdir. Elementin spektrində fərqlənən göy xətt, indiço boyasının spektrində də olduğundan, ona indium adı verilmişdir.

Tallium 1862-ci ildə ingilis alimi U. Kruks tərəfindən sulfat turşusu zavodunda toplanan tozun spektral analizi zamanı kəşf edilmişdir. Elementin adı, spektrdə onu xarakterizə edən yaşıl xəttin rənginin yunanca adından götürülmüşdür («tallus» yaşıl budaq deməkdir).

Təbiətdə tapılması. Qallium, indium və tallium səpələnmiş elementlərdir. Yer qabığının kütlə ilə $\text{Ga} - 1,5 \cdot 10^{-3}\%$ -ni, $\text{In} - 1 \cdot 10^{-50}\%$ -ni, Tl isə $3 \cdot 10^{-4}\%$ -ni təşkil edir. Qallium yarımqrup elementlərinin hər birinin təbiətdə iki izotopu mövcuddur: $^{69}_{31}\text{Ga}$ (60,2%), $^{71}_{31}\text{Ga}$ (39,8%); $^{113}_{49}\text{In}$ (4,28%), $^{115}_{49}\text{In}$ (95,72%); $^{204}_{81}\text{Tl}$ (29,5%), $^{205}_{81}\text{Tl}$ (70,5%).

1950-ci ilə qədər indiumun izotoplарının stabil olduğu ehtimal olunurdu. 1951-ci ildə müəyyən edilmişdir ki, indium-115 izotopu olduqca zəif radioaktiv xassəlidir (yarımparçalanma dövrü $6 \cdot 10^{14}$ ildir) və β -hissəcikləri buraxmaqla qalay-115 izotopa çevrilir:

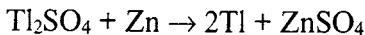


Qalliumun 12, indium və talliumun isə kütlə ədədi uyğun olaraq 106-124 və 191-210 arasında dəyişən sünü radioaktiv izotopları alınmışdır. İndiumun radioaktiv izotoplardan yarımparçalanma müddəti ən çox (49 gün) olan indium -114 izotopudur.

Təbiətdə qalliumun qallit CuGaS_2 , indiumun rokezit CuInS_2 , indit FeInS_4 , calindit In(OH)_2 , talliumun isə lorandit TlAsS_2 adlı nadir təpişən mineralları məlumdur. Özbəkistan ərazisində 1956-ci ildə talliumun Tl_2O_3 (Tl 79,5%) tərkibli minerali tapılmış və məşhur filosof, həkim Avesinnanın (Əbu Əli ibn Sina) şərəfinə avisenit adlandırılmışdır. Lakin bu mineralların heç biri sərbəst metal almaq üçün praktiki əhəmiyyət daşıdır və onları sənayedə bəzi əlvan metalların alınması zamanı əmələ gələn əlavə məhsullardan alırlar. Qallium təbiətdə Zn, Al, Fe filizlərində, indium Zn, Cd, Cu, Sn, Pb metallarının istehsalı prosesində əmələ gələn tullantılarda, tallium isə əsasən piritin yandırılması və sinkin istehsalı zamanı alınan tozun tərkibində olur.

Alınması. Qallium yarımqrupu elementlərini sink, alüminium və s. əlvan metalların istehsal edilməsi prosesində əmələ gələn tullantıların tərkibindən müxtəlif birləşmələr şəklində ayırdıqdan sonra, onlardan sərbəst metal almaq üçün xammal kimi istifadə edirlər. Məsələn, qalliumu almaq üçün onun hidroksidinin ərinmiş NaOH ilə 1: 6 nisbətində qarışığının elektrolizindən, yaxud oksidinin hidrogenlə və ya karbonla reduksiyasından istifadə edirlər.

İndiumu və talliumu duzlarının turşulaşdırılmış məhlullarının elektrolizindən və ya oksidlərini yüksək temperaturda hidrogen, məqnezium, yaxud karbonla reduksiya etməklə istehsal edirlər. Talliumu aşağıdakı reaksiya əsasında da alırlar:



İndium 3-xloridin məhlulundan bu qayda ilə sərbəst indium almaq olur. Qallium yarımqrupu elementlərini yüksək təmiz halda almaq üçün zonada əridilmə və amalqama metallurgiyası üsulundan istifadə edirlər (səh. 291).

Xassələri. Qallium yarımqrupu elementləri gümüşü-ağ rəngli yumşaq metallardır. Qallium yumşaklığına görə qalaya oxşayır. Lakin kövrək olduğu üçün zərbədən xirdalanır. İndium və tallium

bıçaqla asan kəsilir. Talliumu hətta dırnaqla qoparmaq olur. İndium qızıldan 20 dəfə yumşaqdır. Bununla belə o, qurğunun və xüsusiylə qalayın bərkliyini artırır.

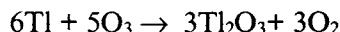
Qalliumu şüşədən və ya plastik kütlədən hazırlanmış qablardada saxlayırlar. Qalliumun təsir etmədiyi metallar tantal (450°C -yə qədər) və volframdır (800°C -yə qədər). Qalliumun ərimə temperaturunun alüminium və indiumun ərimə temperaturuna nisbətən çox kiçik olması onunla izah edilir ki, qalliumun kristal qəfəsi Van-der-Vaals qüvvələri ilə birləşən Ga_2 molekullarından təşkil olunmuşdur və bu qüvvələrin qırılması üçün yüksək enerji tələb olunmur. Qeyd etmək lazımdır ki, Ga_2 molekulları hətta maye halında belə davamlıdır və onların atomar hala keçməsi üçün böyük enerji tələb olunur. Odur ki, maye qallium nəinki adı şəraitdə, hətta vakuumda 1000°C temperaturadək çətin buxarlanır. Qalliumun kristal qəfəsinin qeyri-adi quruluşu onun başqa xassələrinə də təsir göstərir. Məsələn, bərk hala nisbətən, maye halda daha ağır olur və elektriki yaxşı keçirir. İndium elektriki yaxşı, tallium isə pis keçirir. Qallium $1,07\text{ K}$, tallium isə $2,36\text{ K}$ temperaturda ifrat keçiriciliyə malik olur.

Qallium və indium havanın təsirinə qarşı davamlıdır. Talliumun səthində isə nəm havada TlOH təbəqəsi əmələ gəldiyi üçün tədricən korroziyaya uğrayır. Qallium kimyəvi xassəcə alüminiuma daha çox oxşayır. Məsələn, atomunun xarici təbəqəsində üç elektron yerləşir, yoddan başqa, halogenlərlə asan birləşir, hidrok-sidləri amfoter xassə daşıyır, hər iki metal duru xlorid və sulfat turşularında və qələvi məhlullarında həll olur. Bununla belə, qallium oksigenlə 260°C -də birləşdiyi halda, səthi təmizlənmiş alüminium havada asan oksidləşir. Qallium ilə qrafit, kvars və suyun xassələri arasında da müəyyən oxşarlıq vardır. Məsələn, o, qrafit kimi kağız üzərində iz salır, kvars kristalları kimi istilik və elektrik anizotropluğuuna malikdir. Nəhayət, suda olduğu kimi, qallium bərkidikdə həcmi genişlənir (3,2%) (parafin, çuqun və bismut da bu xassəyə malikdir).

Tallium xassələrinin qeyri-adiliyi ilə fərqlənir. O, birvalentli oksid (Tl_2O) və hidroksidinin (TlOH) qələvi xassəli olmasına görə IA qrupu metallarına oxşayır, qələvi metallar kimi poliyodidlər, polisulfidlər və alkoholyatlar əmələ gətirir, halogenidlərindən TlF suda yaxşı, qalanları isə pis həll olur və bu cəhətdən gümüşə oxşa-

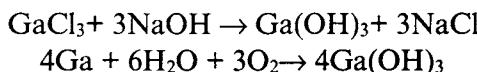
yır. Ərimə temperaturu, sıxlığı, xarici görünüşü və s. fiziki xassələrinə görə isə qurğusunu xatırladır.

Qallium və indiumu yüksək temperaturda qızdırıldıqda baş oksidləri alınır (bu oksidləri onların nitrat və sulfatlarının parçalanmasından almaq daha əlverişlidir). Talliumu qızdırıldıqda isə Tl_2O və Tl_2O_3 oksidlərinin qarışığı əmələ gəlir. Temperatur aşağı olduqca qarışıqdə baş oksidin miqdarı artır. Talliumu tamamilə baş oksidə çevirmək üçün onu ozonla oksidləşdirirlər:

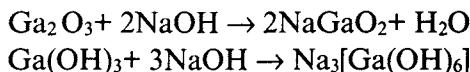


Tallium 3-oksid oksidləşdiricidir, qızdırıldıqda tallium 1-oksidə və oksigenə parçalanır. Tallium 1-oksid suda yaxşı həll olur və məhlulu qüvvətli qələvidir. Lakin natrium və kaliumun hidroksidlərindən fərqli olaraq qızdırıldıqda suya və oksidə parçalanır.

Qallium yarımqrupu elementlərinin baş oksidləri suda həll olmur. Müvafiq hidroksidlərini aşağıdakı reaksiyalar əsasında almaq olur:



Qallium və indiumun oksid və hidroksidləri amfoter xassə daşıyır və qələvilərlə qallatlar və indatlar adlı duzlar əmələ gətirir:



Qallium yarımqrupu elementləri gərginlik sırasında hidrogen-dən əvvəl yerləşir. Odur ki, qallium və indium duru xlorid və sulfat turşularından hidrogeni çıxarır. Talliumun səthində isə suda həll olmayan duz ($TlCl$ və ya Tl_2SO_4) əmələ gəldiyi üçün reaksiya getmir.

Alüminiumdan fərqli olaraq, qallium və indium qatı nitrat turşusunda adi şəraitdə həll olur:

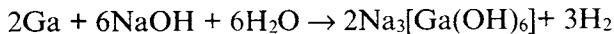


Qallium qatı sulfat turşusunda həll olduqda sərbəst halda ayrılan kükürd metalin səthini örtür və reaksiya getmir. Metalı isti su

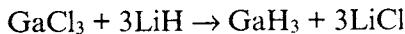
ilə yuduqda isə reaksiya davam edir. Tallium duru nitrat turşusunda yaxşı həll olur:



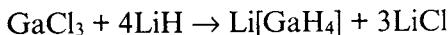
Qələvilərin qatı məhlullarında gallium yaxşı, indium isə tədrincən həll olur:



Gallium və indiumun hidridləri alüminiumun hidridi kimi polimer maddədir. Onları almaq üçün üçvalentli xloridlərini lithium-hidridin efirdə məhlulu ilə qarışdırırlar:



Bu metalların alanat tərkibli hidridləri də məlumdur:

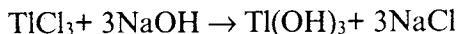


Talliumun hidridi məlum deyildir.

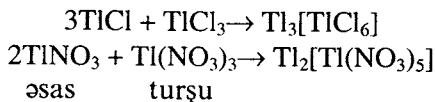
Gallium yarımqrupu elementləri qızdırıldıqda yodla, digər halogenlərlə isə adı şəraitdə birləşir. Reaksiya nəticəsində gallium və indium flürorla MeF_3 , qalan halogenlərlə isə Me_2Hal_6 tərkibli birləşmələr əmələ gətirir. Halogenlərlə talliumun birvalentli duzları alınır. Bunlardan tibbdə və fotoqrafiyada istifadə olunur. Halogenidlərindən GaCl_2 gallium 3-xloriddən fərqli olaraq ərinmiş halda elektriki keçirir ki, bu da onun ion rabitəli olduğunu göstərir və aşağıdakı tənlik üzrə alınır:



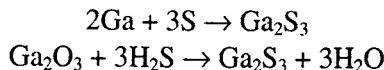
Tallium 1-xloridin məhluluna xlorla təsir etdikdə $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tərkibli kristalhidrat alınır. Onu quruducu maddələrlə (qatı H_2SO_4 , P_2O_5 və s.) birlikdə hermetik qabda saxladıqda susuz TiCl_3 əmələ gəlir və ona qələvi məhlulları ilə təsir etdikdə tallium 3-hidroksid almaq olur:



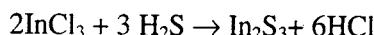
Talliumun üçvalentli halogenidləri qələvi metallarla $\text{Me}^+[\text{Tlhal}_4]$ və $\text{Me}_3^+[\text{Tlhal}_6]$ tərkibli komplekslər əmələ gətirir. Birvalentli tallium üçün kompleksəmələgətirmə xarakterik deyil. Azlıq təşkil edən belə birləşmələrdə o, birvalentli və üçvalentli ion şəklində olur və birvalentli ion xarici sferanı təşkil edir:



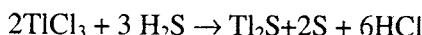
Qallium yarımqrupu elementlərinin kükürd, fosfor və azotla birləşmələri də məlumdur. Qalliumu kükürd buxarlarında qızdırıldıqda və ya yüksək temperaturda Ga_2O_3 üzərindən H_2S keçirdikdə Ga_2S_3 alınır:



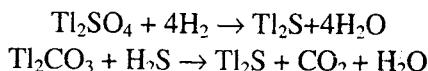
İndium 3-sulfidi almaq üçün onun həll olan duzlarının məhullarına H_2S ilə təsir edirlər:



Talliumun üçvalentli duzları oksidləşdirici olduğundan göstərilən üsulla Tl_2S_3 alınmır və reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

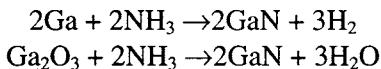


Talliumu kükürdlə əritdikdə, kütlə nisbətindən asılı olaraq Tl_2S və ya Tl_2S_3 əmələ gelir. Bunlardan tallium 1-sulfidi aşağıdakı reaksiyalarla da almaq olar:

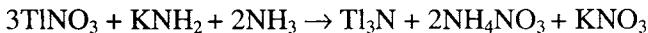


İndium 1-sulfid yarımkəcəricidir.

Qallium və indiumun nitridlərini elementlərindən sintez etməklə yanaşı, metala və ya oksidlərinə ammonyakla təsir etməklə də almaq olar:



Talliumun Tl_3N nitridini almaq üçün maye ammonyak mühitində tallium 1-nitrata kalium-amidlə KNH_2 təsir edirlər:



Tl_3N davamsızdır, kiçik zərbədən partlayışla parçalanır.

Qallium və indiumun fosfidları yarımkəcicirdir. Onları vakuumda qızdırmaqla elementlərindən sintez etmək olur. Talliumun üçvalentli fosfidı məlum deyil.

Tətbiqi. Bütün metallardan fərqli olaraq qalliumun ərimə temperaturu kiçik ($29,8^{\circ}\text{C}$), qaynama temperaturu isə böyük (2230°C) olduğundan ondan yüksək temperatur şəraitində tətbiq edilən termometrlərin hazırlanmasında istifadə olunur. Şüşə ilə adgeziyası (yapışma qabiliyyəti) yaxşı olduğuna görə yüksək keyfiyyətli güzgü istehsalında tətbiq edilir. Tərkibində qallium olan şüşənin şüasındırma əmsali böyük olur. Ga_2O_3 əsaslı şüşə isə infraqırmızı şüaları yaxşı keçirir. Atom reaktorlarında qalliumun istifadə olunması onun istilik tutumunun böyük olması ilə əlaqədardır.

Germanium və silisiumun deşik keçiriciliyini artırmaq üçün onlara təmiz qallium əlavə edilir, stomatologiyada civə əvəzinə plombun tərkibinə qatılır. Qalliumun GaAs və GaSb birləşmələri yarımkəcicirdir.

İndiumun qurğuşunla ərintisindən diyircəkli yastıqlar hazırlanır. 18,1% In, 41% Bi, 22,1% Pb, 10,6% Sn və 8,2% Cd-dan ibarət olan ərinti 47°C -də, 24% In və 76% Ga -dan ibarət olan ərinti isə 16°C -də əriyir. Üzərinə indium təbəqəsi çəkilən metal xarici mühitin təsirinə qarşı davamlı olur. Məsələn, gümüşdən hazırlanmış projektor güzgülərinin səthi tədricən tutqunlaşlığı üçün onun əksetdirmə qabiliyyəti azalır. Onların səthinə nazik indium təbəqəsi çəkildikdə güzgünün keyfiyyəti dəyişilir. İndiumun qrafitlə qarışığından daxili yanacaq mühərrikləri üçün sürtkü yağıları hazırlanır, qalayla ərintisi isə televiziya texnikasında lehim kimi tətbiq olunur. İndiumun ərimə temperaturu kiçik olan ərintisindən qalvanoplastikada istifadə olunur, ərintidən lazımlı məmulatın forması hazırlanır və onun səthi elektrokimyəvi üsulla istənilən metalla örtülür, hazır məmulatı qızdırıldıqda indium əriyərək for-

madan ayrılır. İndiumun InAs, InBi birləşmələri yarmkeçirici xassəsə daşıyır.

Talliumun ərintiləri turşuya və sürtünməyə qarşı davamlı olur. Bunlardan diyircəkli yastıqlar hazırlanır. 5,5% talliumun cıvə ilə amalqaması adı şəraitdə -60°C -dək maye halda olur. Bundan soyuq iqlimli yerlərdə və aşağı temperaturda aparılan proseslərdə işlədilən termometrlər hazırlanır. Talliumdan nitrobenzolun hidrogenlə reduksiyasında katalizator kimi istifadə olunur.

2.5. IVA qrup elementləri

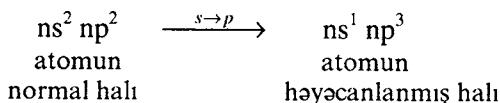
Dövri sistemin IVA qrupunu karbon, silisium, germanium, qalay və qurğuşun p-elementləri təşkil edir. Onların bəzi xassələri 2.2-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 2.2

IVA qrup elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri	C	Si	Ge	Sn	Pb
Valent elektronları	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Nisbi atom kütləsi	12,01	28,09	72,59	118,69	207,19
Atom radiusu, nm	0,077	0,134	0,139	0,158	0,175
İon radiusu, nm E ⁺² E ⁺⁴	- 0,020	- 0,039	0,065 0,044	0,102 0,067	0,126 0,076
İonlaşma enerjisi, eV	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Sıxlığı, q/sm ³	3,52 (almaz) 2,20 (qrafit)	2,33 (kristal)	5,32	7,30 (ağ) 5,85 (boz)	11,34
Ərimə temperaturu, °C	3750	1420	937	232	327
Qaynama temperaturu, °C	-	3300	2850	2620	1745

IVA qrup elementlərinin xarici elektron təbəqəsində dörd, xaricdən ikinci elektron təbəqəsində isə karbonda 2, silisiumda 8, germanium, qalay və qurmuşunda 18 elektron ($s^2 p^6 d^{10}$) yerləşir. Bu elementlər atomların normal halında +2, həyəcanlanmış halında isə +4 oksidləşmə dərəcəsi göstərir:



Atomların ionlaşma enerjisi C – Si – Ge – Sn – Pb sırasında azaldığından onların qeyri-metalliq xassələri bu istiqamətdə zəifləyir.

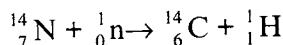
Karbon və silisium tipik qeyri-metal, qalay və qurmuşun isə metallar sırasına daxil edilir. Germaniumun qeyri-metalliq xassəsi üstündür.

2.6. Karbon

İnsanların karbonla tanışlığının tarixi o qədər qədimdir ki, onu ilk dəfə kəşf edən məlum deyildir. Hətta onun allotropik şəkildəyişmələrindən hansının – almazın və ya qrafitin əvvəlcə kəşf edildiyi də naməlumdur. Karbonu təmiz halda 1791-ci ildə Ç. Tenant kalsium-karbonata fosforla təsir etməklə almışdır. Rusca «uqle-rod» termini 1824-cü ildə Solovyov tərəfindən təklif edilmişdir.

Təbiətdə tapılması. Karbon yer qabığının kütlə ilə 0,15% ni təşkil edir. O, neftin, təbii qazların, daş kömürün tərkibinə daxildir. Tərkibində karbon olan minerallardan əhəng daşını CaCO_3 , maqneziti MgCO_3 , dolomiti $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, malaxiti $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ göstərmək olar. Təbii sularda karbon $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ və $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ şəklində olur. Havada 0,03%-ə qədər CO_2 vardır. Bitkilərin hüceyrələrindəki xlorofilin iştirakı ilə karbon qazının, su və başqa maddələrlə mübadiləsi nəticəsində zülallar, karbohidratlar və yağlar əmələ gəlir. Əvvəllər belə güman edilirdi ki, bitkilər karbon qazını havadan yalnız yarpaqları vasitəsilə udur. Hazırda nişanlanmış karbon atomlarının köməyi ilə müəyyən edilmişdir ki, lazımlı olan karbon-dioksidin ~25% torpaqdakı hidrokarbonatların kök sistemi tərəfindən udulması hesabına mənimsənilir.

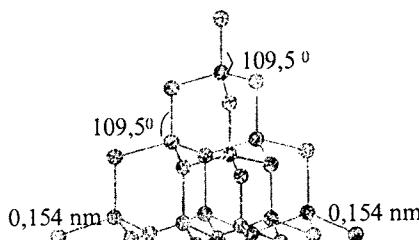
Təbii karbon iki izotopun $^{12}_6\text{C}$ (98,89%) və $^{13}_6\text{C}$ (1,11%) qarışığından ibarətdir. Bundan başqa, onun atom kütləsi 10-16 arasında dəyişən radioaktiv izotoplari da alınmışdır. Bunlardan ən müümü karbon -14 izotopudur. Təbiətdə onun əmələ gelməsi belə izah olunur: təxminən işıq sürəti ilə hərəkət edən kosmik protonlar səli Yerin səthini arasıkəsilmədən bombardman edir. Atmosferin üst qatlarında onlar azot və oksigen atomlarının nüvəsi ilə toqquşduqda, onların dağılması nəticəsində sərbəst neytronlar əmələ gəlir. Neytronlar öz növbəsində azotun başqa atomlarını bombardman edir və aşağıdakı tənlik üzrə karbon - 14 radioaktiv izotop alınır:



Xassələri. Karbonun 4 allotropik şəkildəyişməsi vardır: almaz, grafit, fülleren və karbin.

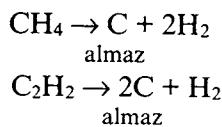
Almaz rəngsiz, şəffaf və təbiətdə rast gəlinən bütün maddələrə nisbətən yüksək bərkliyə malik olan kristal maddədir, istiliyi pis keçirir, elektri ki issə keçirmir, şüasındırma qabiliyyəti böyük olduğ üçün yüksək parlaqlığa malikdir. Almazın bu xassələri 1913-cü ildə Manchester universitetinin professoru V.Breqg tərəfindən müəyyən edilmiş kristal quruluşu ilə əlaqədardır. Onun kristal qəfəsi atom tiplidir. Hər karbon atomu düzgün tetraedrin təpə nöqtələrində yerləşən digər dörd karbon atomu ilə sp^3 -hibrid orbitalları əsasında qeyri-polyar kovalent rabitə əmələ gətirir. Karbon atomları arasındaki məsafə eyni olmaqla 0,154 nm-ə bərabərdir (şəkil 2.5).

Almazın yaxşı cilalanmış çoxtərəflü kristalları brilyant adlanır və bəzək əşyaları kimi işlədirilir. Almazı karat adlanan çəki vahidi ilə qiymətləndirirlər (1 karat 0,2 q-dır).



Şəkil 2.5. Almazın kristal quruluşu

Turşu və qələvilər almaza təsir etmir. O, 700-800°C-də oksigenlə birləşərək karbon qazına, havasız şəraitdə 1800-1850°C-də isə qrafitə çevrilir. Almazın süni yolla istehsalına 1961-ci ildən başlanılmışdır. Qrafiti 100000 atm. təzyiq altında 2000°C-də qızdırıldıqda almaza çevrilir. Bununla yanaşı, metan və asetilendən almazın birbaşa alınması üsulu da təklif edilmişdir:

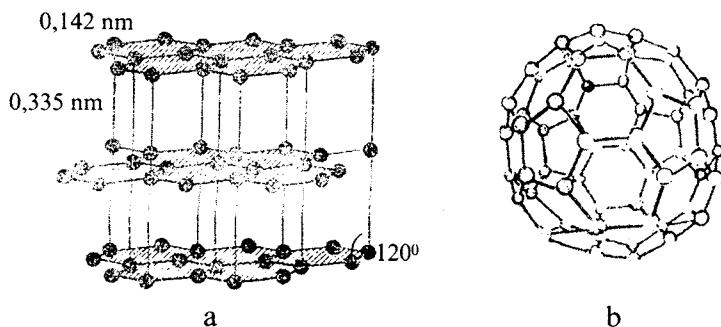


Süni almazdan neft quyuları və dağ sūxurlarının qazılmasında, kəsici və cilalayıcı alətlərin hazırlanmasında istifadə olunur.

Təbiətdə almazın kiçik kristalları nadir halda tapılır və bu halda onlara xüsusi adlar verilir. Məsələn, bu vaxta qədər məlum olan ən böyük «Kullinan» kristalının kütləsi 621,2 qramdır (Cənubi Afrikada tapılmışdır). Rusyanın almaz fondunda 37,92 q ağırlığında «Orlov» adlı almaz kristalı saxlanılır.

Qrafit bozumtul-qara rəngli kristal maddədir. Hələ XIX əsrдə qrafitdən müxtəlif karandaşlar hazırlanırdı. Buradan da mineralin adı meydana çıxmışdır (yunanca «qrafo» yazırıam deməkdir). Almazdan fərqli olaraq, qrafit istiliyi və elektriki yaxşı keçirən yumşaq maddədir, adı atmosfer təzyiqində, 3700°C-də, havasız şəraitdə süblimə edir, dəhə yüksək temperaturda və 105 atm. təzyiqdə əriyir, 600-700°C-də qrafit karbon qazına çevrilir.

1917-ci ildə P. Debay və D. Serrer müəyyən etmişlər ki, qrafit laylı heksaqaonal quruluşa malikdir. Onun kristal qəfəsində hər karbon atomu üç qonşu karbon atomu ilə sp^2 -hibridləşmə əsasında qeyri-polyar kovalent rabitə əmələ gətirir. Hər karbon atomunun dördüncü valent elektronu müstəvилər arasında yerləşir və metalda olduğu kimi mütəhərrik olur. Bununla da qrafitin istiliyi və elektriki yaxşı keçirməsi izah olunur. Qrafitdə eyni müstəvildə yerləşən karbon atomları arasındaki məsafə 0,142 nm, müstəvилər arasındaki məsafə isə 0,335 nm-dir (şəkil 2.6 a).

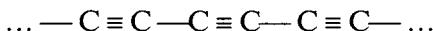


Şəkil 2.6. Qrafitin (a) və füllererenin (b) kristal quruluşu

Qrafitdən odadavamlı putalar, karandaşlar, elektrod və sürtgү materialları hazırlanır. Xüsusi sobalarda koks, qum və qatran qarışığından 3000°C -də, havasız şəraitdə elektrik cərəyanı keçirdikdə sünü qrafit alınır.

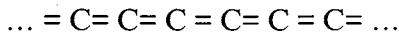
Füllereren tsiklik quruluşludur, karbon atomları qrafitdəki kimi sp^2 -hibrid halindadır (Şəkil 2.6 b).

Karbin qara rəngli, sixlığı $1,9\text{-}2 \text{ g/sm}^3$ olan kristal maddədir. O, iki formada mövcuddur: α -karbin (poliiin) və β -karbin (polikumulen). α -Karbində birqat və üçqat rabitələr, β -karbində isə ikiqat rabitələr növbələşir. α -Karbini ilk dəfə 1963-cü ildə rus alimləri V.Korşak, A.Sladkov və V.Kosatoçkin asetilenin katalitik oksidləşməsindən almışlar. O, yarımkəçirici xassəyə malikdir, təbii kristalları ağ, sünü kristalları isə qara rəngdə olur, xətti quruluşlu polimer maddədir:



α -Karbini havasız mühitdə yüksək temperaturda qızdırıldıqda qrafitə çevrilir.

β -Karbin 1969-cu ildə V.Korşak, A.Sladkov və V.Kosatoçkin tərəfindən alınmışdır. O, karbon atomları arasında yaranan ikiqat rabitə hesabına əmələ gələn xətti quruluşlu polimer maddədir:



α -Karbini ozonla oksidləşdiridikdə oksalat turşusuna, β -karbin isə karbonat turşusuna oksidləşir.

Əvvəller amorf karbon (kömür) da karbonun allotropik şəkil-dəyişməsi hesab edilirdi. Hazırda müəyyən edilmişdir ki, o, olduq-ca kiçik ölçülü qrafit kristallarından ibarətdir. Kömürün texniki növləri koks, ağac kömürü, sümük kömürü, his və s.-dir.

Koks daş kömürü havasız şəraitdə $900-1100^{\circ}\text{C}$ -də qızdırıldıqda («quru distillə») alınır. Koks metallurgiyada reduksiyaedici kimi və kalsium-karbidin istehsalında istifadə olunur. Distillə zamanı əmələ gələn daş kömür qatranından benzol, fenol və s. üzvi maddələrin istehsalında istifadə edilir. Daş kömürün «quru distilləsi» prosesində müxtələf qazların qarışığı da əmələ gəlir ki, buna koks qazı deyilir. Onu H_2S və HCN qazlarından təmizlədikdən sonra qalan hissəsi işiq qazı adlanır. İşiq qazının tərkibində $50-60\%$ H_2 , $20-30\%$ CH_4 və az miqdarda CO , CO_2 , N_2 , NH_3 olur. İşiq qazından yanacaq və xammal kimi istifadə olunur.

Ağac kömürü ağacın «quru distilləsindən» alınır. Bu zaman metil spiriti və sirkə turşusu da əmələ gəlir. Ağac kömüründən məşətdə, qara baritin istehsalında və adsorbent kimi istifadə edilir.

Sümük kömürü sümüyün «quru distilləsindən» alınır və ən yaxşı adsorbentdir, tərkibində $7-11\%$ karbon, 80% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ və başqa duzlar olur.

His üzvi maddələrin natamam yandırılmasından alınır, rezin sənayesində, qara tuş və rəng istehsalında tətbiq edilir.

Fəallaşdırılmış kömür (ağac və sümük kömürü) məsaməli olduğundan, onlardan adsorbent kimi istifadə edilir. Kömürün adsorbsiya qabiliyyətini artırmaq üçün onu fəallaşdırırlar və bu məqsədlə kömürün üzərindən su buxarı keçirirlər. Nəticədə onun məsamələrində olan maddələr kənar edilir.

Fəallaşmış kömürdən qaz və buxarların, müxtəlif mayelərin, qənd şirəsinin təmizlənməsində istifadə edilir. Rus alimi N.Zelinski ilk dəfə 1914-1918-ci illərdə fəallaşmış kömürdən əleyhqazlarda istifadə etmişdir.

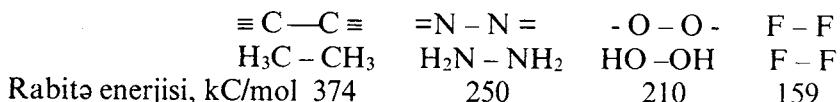
Karbon σ -rabitələrin sayından asılı olaraq koordinasiya ədədi dörd (sp^3 -hibridləşmə), üç (sp^2 -hibridləşmə) və iki (sp -hibridləşmə) olan birləşmələr əmələ gətirir (cədvəl 2.3).

Cədvəl 2.3

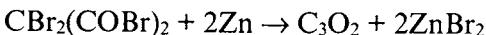
Karbon atomunun hibridləşmə xarakteri və
birləşmələrinin quruluşu

Karbon atomu orbitallarının hibridləşmə xarakteri	Fəza quruluşu	Birləşmələri
sp^3 –hibridləşmə $1s + 3p$	tetraedr	Almaz, CH_4 , Chal ₄
sp^2 –hibridləşmə $1s + 2p$	üçbucaq	Qrafit, CO_3^{2-} , C_2H_6 , $COCl_2$
sp –hibridləşmə $1s + 1p$	xətti	Karbin, CO_2 , CS_2

Bütün elementlərdən fərqli olaraq, karbonun valent elektronlarının sayı valent orbitallarının sayına bərabərdir. Ona görə də karbon atomları öz aralarında uzun zəncirlər əmələ gətirir:



Karbon adı şəraitdə kimyəvi cəhətdən passivdir, qızdırıldıqda bir sıra elementlərlə binar birləşmələr əmələ gətirir. Karbonun CO , CO_2 , C_3O_2 , C_5O_2 və C_6O_9 tərkibli oksidləri məlumdur. Karbon-suboksid C_3O_2 malon turşusundan iki molekul su ayırmalı, yaxud dibrommalon turşusunun dibrom anhidridinə sinklə təsir etməklə alınır:

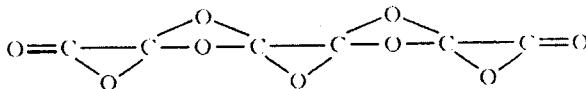


Karbon-suboksid $200^{\circ}C$ –də parçalanır:



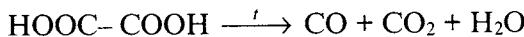
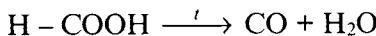
Parçalanma nəticəsində qaz halında əmələ gələn C_2 qrafitə çevrilir (C_2 molekulunun varlığı spektrlə müəyyən edilmişdir).

Karbonun C_6O_9 tərkibli oksidi aşağıdakı quruluşa malikdir:



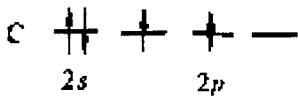
Amerika alimləri X.Varter və R.Dominik karbonun tsiklik quruluşlu başqa oksidini (C_6O_{12}) də sintez etmişlər.

Karbonu oksigen azlığı şəraitində qızdırıldıqda karbon-monooksid (dəm qazı) əmələ gəlir. Texnikada karbon-monoooksid almaq üçün karbon-dioksidi və ya su buxarını közərmış kömür üzərindən keçirirlər. Laboratoriyyada karbon-monoooksidi qarışqa və ya oksalat turşularına qatı H_2SO_4 ilə təsir etməklə alırlar:

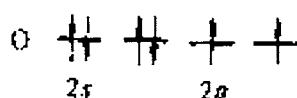


Karbon-monooksid suda az həll olan rəngsiz, iysiz və zəhərli qazdır. Havada 1% olduqda həyat üçün təhlükəlidir. Onunla nəfəs aldıqda o, qanın hemoglobinini ilə birləşərək karbokso-hemoglobin əmələ gətirir. Bu isə oksigenin ağıciyərlərdən toxumalara keçməsinə mane olur. Zəhərlənmə başgicəllənməsi və başağrısı halları ilə başlanır. Təmiz hava ilə nəfəs aldıqda orqanizmdə oksigen mübadiləsi bərpa olunur.

Karbonun p-yarimsəviyyəsində boş orbitalın olması onun akseptor kimi rol oynamasına səbəb olur. Ona görə də karbon-monooksid molekulunda atomlar arasında üçqat rabitə yaranır. Bu rabitələrdən ikisi karbon və oksigen atomlarının qoşlaşmamış p-elektronları hesabına, üçüncüsi isə donor-akseptor mexanizmi üzrə karbon atomunun boş p-orbitalı və oksigen atomunun istifadə olunmamış elektron cütü hesabına əmələ gəlir:

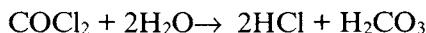


və ya



Karbon-monooksid birləşmə reaksiyalarına daxil olur. O, havada göy alovla yanır və bu zaman çoxlu istilik (283 kC/mol) ayrılır. Odur ki, ondan qaz yanacağı kimi istifadə olunur.

Karbon - monoooksid günəş işığında, yaxud katalizator (platin və ya fəallaşmış kömür) iştirak etdikdə xlorla birləşrək fosgen (COCl_2) əmələ gətirir. Fosgen havadan ağır və çürümüş saman iyi verən zəhərləyici qazdır. İlk dəfə birinci dünya müharibəsində almanlar tərəfindən hərbi məqsədlər üçün tətbiq edilmişdir. Onunla nəfəs alıqdə hidroliz nəticəsində əmələ gələn hidrogen-xlorid nəfəs yollarının və ağıciyərin iltihabına səbəb olur:

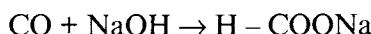


Göründüyü kimi, fosgen karbonat turşusunun xloranhidrididir. Fosgenlə zəhərlənmiş sahələri dezinfeksiya etmək üçün sönmüş əhəngdən istifadə olunur:



Fosgen sənaye əhəmiyyətli birləşmədir. Onun əsasında bir sıra qeyri-üzvi və üzvi maddələr (məsələn, boyaq və dərman maddələri) alınır.

Karbon - monoooksid $150\text{-}200^\circ\text{C}$ -də qələvilərlə formiatlar əmələ gətirir:

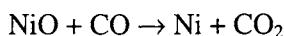


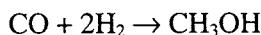
Karbon - monoooksidə 80°C -də kaliumla təsir etdikdə $\text{C}_6\text{O}_6\text{K}_6$ (altı atomlu fenolun kalium duzu) alınır. Bu maddə davamsızdır və partlayışla parçalandıqda $6\text{K} + \text{C}_6\text{O}_6$ əmələ gəlir. C_6O_6 -ya dəm qazının polimeri ("trixinon") kimi baxmaq olar.

Karbon-monoooksid molekulundakı istifadə olunmamış elektron cütü və bəzi keçid metallarının boş orbitalları hesabına kompleks birləşmələr – karbonillər əmələ gəlir: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ və s.

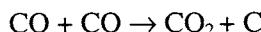
Karbonillər maye və ya bərk halda olan zəhərli maddələrdir. Onların termiki parçalanmasından təmiz metal alınır. Karbonillərdən katalizator kimi və metal təbəqəsi çəkmək məqsədilə də istifadə olunur.

Qızdırıldıqda karbon-monoooksid metal oksidlərini reduksiya edir, hidrogenlə birləşmə reaksiyasında isə oksidləşdirici xassə göstərir:

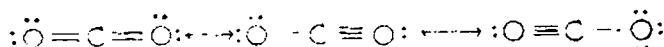




Proses sink-oksid katalizatorunun iştirakı ilə temperatur və təzyiq şəraitində aparılır. Karbon-monooksid həm reduksiyaedici, həm də oksidləşdirici olduğu üçün disproporsiya reaksiyasına daxil olur:

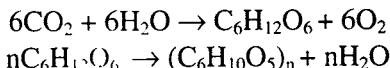


Karbonu oksigenin artıq miqdarında qızdırıldıqda karbon-dioksid əmələ gəlir. Onun molekulu xətti quruluşludur:

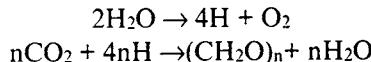


Karbon-dioksid sənayedə əhəngdaşının termiki parçalanmasından, laboratoriyyada isə Kipp aparatında mərmərə xlorid turşusu ilə təsir etməklə alınır.

Nəfəsalma prosesi, üzvi maddələrin yanması və çürüməsi nəticəsində CO_2 əmələ gəlir. 24 saat ərzində insanın tənəffüsü nəticəsində 800 qrama qədər CO_2 xaric olunur. Bitkilər karbon qazını qəbul edərək oksigen xaric edir. Onların qəbul etdiyi CO_2 qlükoza və nişastaya çevrilir:



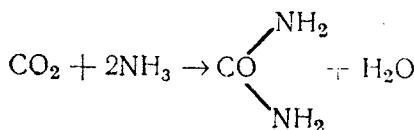
Fotosintezi müşayət edən reaksiyalar dəqiqliklə öyrənilməsə də prosesin ümumi qanuna uyğunluqları məlumdur. Güman edilir ki, torpaq bitkilərində fotosintez prosesi suyun atomar hidrogenə və oksigen molekuluna ayrılmamasına əsaslanır və ayrılan hidrogen karbon-dioksidi reduksiya edir:



Karbon-dioksid rəngsiz, iysiz qazdır. Məişətdə ona karbon qazı deyilir. Adı temperaturda, 60 atm. təzyiqdə rəngsiz mayeyə çevrilir. Karbon qazından spirtsiz içkilərin hazırlanmasında istifadə olunur. Onu adı atmosfer təzyiqində -78°C -yə qədər soyutduqda qarabənzər kütləyə çevrilir. Buna «quru buz» deyilir. Preslən-

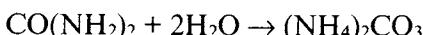
miş «quru buz» -78°C -də süblimə edərək ətraf mühiti soyudur. Bundan məşətdə və texnikada soyuducu maddə kimi istifadə edilir. Karbon qazı yanmır və yanmaya kömək etmir. Ondan yanğın söndürmək üçün istifadə olunur. Odsöndürən cihazlarda karbon qazı Na_2CO_3 və ya NaHCO_3 ilə sulfat turşusu arasında gedən reaksiya nəticəsində əmələ gəlir. Belə cihazlarda maye karbon qazından da istifadə olunur.

Karbon-dioksid yüksək təzyiq və temperatur şəraitində ammonyakla karbamid əmələ gətirir:

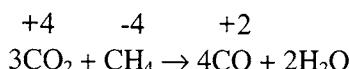


Karbamidin bu üsulla alınması 1870-ci ildə A.Bazarov tərəfindən təklif edilmişdir. Karbamid suda həll olan kristal maddədir. Ondan gübrə kimi istifadə olunur. Karbamid əsasında dərman maddələri, plastik kütlələr, sürtgü yağlarının keyfiyyətini yaxşılaşdırın əlavələr alınır.

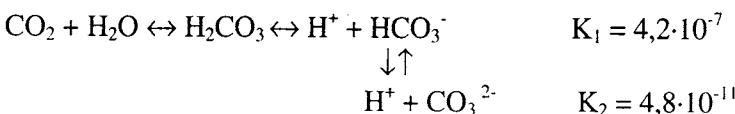
Karbamidin hidrolizi nəticəsində ammonium-karbonat əmələ gəlir:



Karbon-dioksid oksidləşdiricidir. Məsələn, yandırılmış maqnezium karbon-dioksid mühitində sönmür. Onun oksidləşdirici xassəsi aşağıdakı misalda daha aydın görünür:



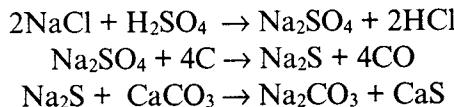
Karbon -dioksid suda yaxşı həll olan maddədir, 20°C -də bir həcm suda 0,9 həcm CO_2 həll olur və karbonat turşusu alınır:



Karbonat turşusu zəif turşudur və yalnız məhlulda məlumdur. Onun duzları hidrokarbonatlar və karbonatlar adlanır. Suda həll olan karbonatlardan Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , Tl_2CO_3 və $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ göstərmək olar. Termiki parçalanma nəticəsində karbonatlar metal oksidinə və karbon qazına parçalanır. Metal fəal olduqca karbonatlar temperaturun təsirinə qarşı daha davamlı olur. Məsələn, Na_2CO_3 parçalanmadan əriyir, CaCO_3 825°C -də, Ag_2CO_3 isə 100°C -də parçalanır.

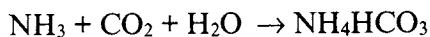
Karbonat-ionunu vəsfİ olaraq təyin etmək üçün karbonatlara turşularla təsir olunur. Alınan karbon qazı isladılmış göy lakmus kağızını qırmızı rəngə boyayır, yaxud əhəng suyunu bulandırır. Sənayedə ən çox istifadə olunan kalium-karbonat, natrium-karbonat və natrium-hidrokarbonatdır. Kalium-karbonat potaş adlanır, sabun və xüsusi növ şüşə istehsalında tətbiq edilir. Natrium-karbonat soda adlanır, kimya sənayesinin mühüm məhsullarından biridir. Ondan şüşə, sabun, toxuculuq, neft və kağız sənayesində və başqa məqsədlər üçün istifadə olunur. Natrium-hidrokarbonata çay sodası deyilir, yeyinti sənayesində və məişətdə tətbiq edilir.

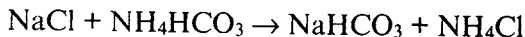
XVIII əsrin axırlarına qədər sodanı karbonatlı göl sularını buxarlandırmışla alırdılar. Bu isə sənayenin ona olan tələbatını ödəmirdi. Odur ki, Fransa Elmlər Akademiyası sodanın sənaye üsulu ilə alınmasının texnoloji prosesi üçün böyük mükafat təyin etmişdir. 1789-cu ildə Fransa kimyaçısı N.Leblan soda istehsal etmək üçün sulfat üsulunu təklif edir və 1791-ci ildə ilk zavod işə salınır. Proses aşağıdakı mərhələlər üzrə gedir:



Leblan üsulu ilə alınan sodada 97% Na_2CO_3 , 2% NaOH , 0,6% Na_2SO_4 və 1%-ə qədər həll olmayan hissə (CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2) olur. Leblan üsulunun əsas nöqsani kalsium-sulfidin tullantı kimi böyük yığım əmələ gətirməsi, yanacaq sərfinin çox olması idi.

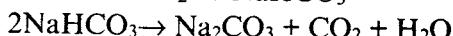
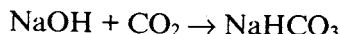
1863-cü ildə Belçika mühəndisi E.Solve sodanın alınmasının daha əlverişli olan ammonyak üsulunu təklif edir:





Su buxarı və karbon-dioksid təkrar olaraq prosesin ilk mərhələsinə qaytarılır. Solve üsulu ilə alınan soda nisbətən təmiz olur: Na_2CO_3 -98,5%, NaCl -0,75%, Na_2SO_4 -0,03%.

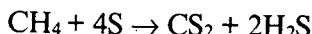
Soda natrium-hidroksidə karbon-dioksidlə təsir etməklə də alınır (elektrolitik üsul):



Karbon $750\text{-}1000^\circ\text{C}$ -də kükürdlə karbon-disulfid əmələ gətirir:

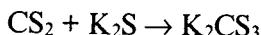


Karbon-disulfidi $500\text{-}700^\circ\text{C}$ -də metana kükürd buxarı ilə (silikogel katalizator olduqda) təsir etməklə də almaq olur:

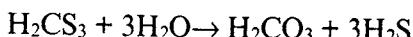


Karbon-disulfid 46°C -də qaynayan, xoş iyi mayedir. Havada qaldıqda tədricən $\text{S}=\text{C}=\text{O}$ əmələ gəlir ki, bu da xoşagelməz çürümüş kələm iyi verir. Karbon-disulfid süni ipək (viskoz) istehsalında, həşəratlarla mübarizədə, baytarlıqda isə atların askarıdoz xəstəliyinə qarşı tətbiq edilir. Karbon-disulfid həm də yaxşı həllədicidir. Onda müxtəlif qatranlar, yağlar, kükürd, fosfor və yod asanlıqla həll olur.

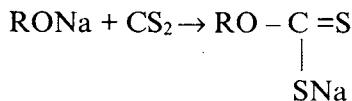
Karbon-disulfidə bir sıra sulfidlərlə təsir etdikdə tiokarbonat turşusunun duzları-tiokarbonatlar əmələ gəlir:



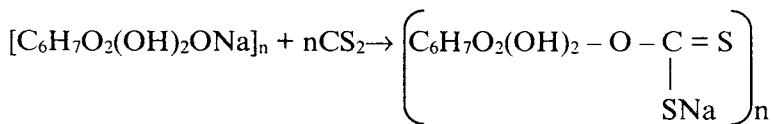
Tiokarbonat turşusu yağvari mayedir. Məhlulda tədricən hidroliz olunur:



CS_2 qələvi məhlulunda qələvi metalların alkoholyatları ilə ksantogenatlar əmələ gətirir:

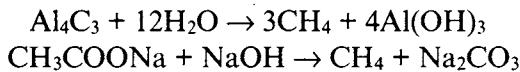


Sellülozanın alkoholyatına CS_2 ilə təsir etdikdə sellüloza ksantogenatı alınır:

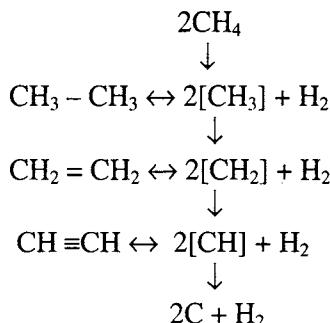


Alınmış məhsul fliyelərdən nazik sap şəklində duru sulfat turşusu məhluluna keçirilir. Bu zaman ksantogenat ilkin sellüloza ya qədər hidroliz olunur və bundan da viskoz ipəyi alınır.

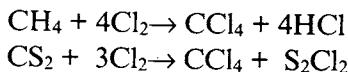
Katalizator Ni olduqda və təqribən 500°C -də karbon hidrogenlə birləşərək metan əmələ gətirir. Metanı laboratoriyyada alüminium-karbidiñ hidrolizindən, yaxud susuz natrium-asetatı natrium-hidroksidlə qızdırmaqla almaq olur:



Metan rəngsiz, iysiz, suda az həll olan (0°C -də 100 həcm suda 5,56 həcm CH_4 həll olur) qazdır. Metanın termiki parçalanmasından qazlar qarışığı alınır. Stenli və Neş onun termiki parçalanmasının sxemini aşağıdakı kimi təklif etmişlər:

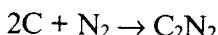


Karbon yalnız flürorla bilavasitə birləşir, digər halogenidləri isə dolayı yolla alınır. Məsələn, karbon-tetraxloridi metanı xloraşdırmaqla, yaxud karbon -disulfidə xlorla təsir etməklə almaq olar:

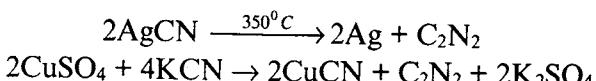


CCl_4 77°C -də qaynayan, müxtəlif yağları və qatranları yaxşı həll edən mayedir. Karbonun qarışiq halogenli birləşmələrindən dixlordiflüormetan CCl_2F_2 (freon) soyuducu maddə kimi tətbiq edilir.

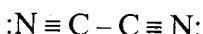
Elektrik qövsündə karbon azotla birləşərək disian əmələ gətirir:



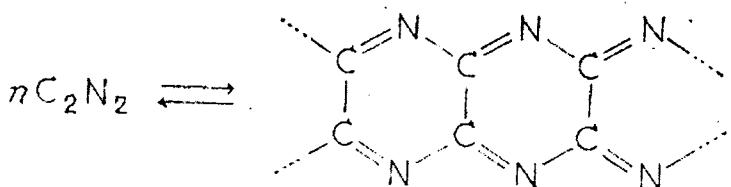
Disiani aşağıdakı tənliklər üzrə də almaq olur:



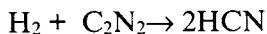
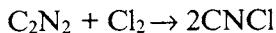
Disian suda, spirtdə və efirdə yaxşı həll olan zəhərli qazdır, molekulu xətti quruluşa malikdir:



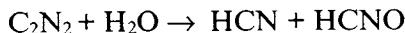
Disiani 500°C -də qızdırıldıqda polimerləşir və tünd-qəhvəyi rəngli suda həll olmayan parasian əmələ gelir. Havasız şəraitdə 860°C -də parasian yenidən disiana çevrilir:



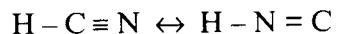
Disian həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici xassə daşıyır:



Halogenlər kimi su və qələvilərlə reaksiyaya daxil olur:

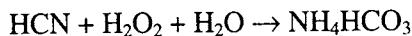


Sianid turşusu suda yaxşı həll olan, 26°C -də qaynayan, acı badam iyi, zəhərli mayedir, zəif turşudur ($K=2,1 \cdot 10^{-9}$), molekulu yüksək polyarlığa ($\mu=0,9 \cdot 10^{-29}$ Kİ-m) malikdir. Onun molekulu xətti quruluşlu olmaqla iki tautomer formada mövcuddur və bunlardan sianid forma daha davamlıdır:

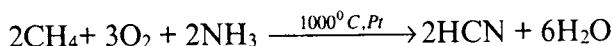
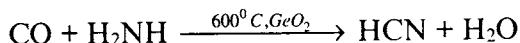


sianid forma izosianid forma

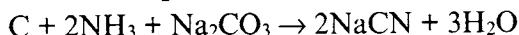
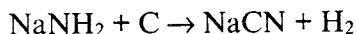
Sianid turşusunu zərərsizləşdirmək üçün hidrogen-peroksid-dən istifadə etmək olar:



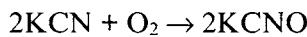
Sianid turşusu sənayedə aşağıdakı üsullarla alınır:



Sianid turşusunun duzlarına sianidlər deyilir və onlar zəhərli maddələrdir. Bunlardan natrium-sianidi almaq üçün ya natrium-amidi karbonla, ya da karbonla natrium-karbonat qarışığını amonyak mühitində qızdırırlar:



Sianidləri oksigenlə qızdırıldıqda sianatlar, kükürdlə qızdırıldıqda isə tiosianatlar (rodanidlər) əmələ gəlir.



Sianatlardan civə 2-sianat guruldayıcı civə adlanır. Ondan detanator kimi istifadə edirlər:

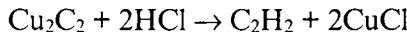


Karbonun elektromənfiyi az olan elementlərlə əmələ gətirdiyi birləşmələr karbidlər adlanır. Onları elementlərinən sintez etməklə, yaxud dolayı yolla alırlar. Molekulda kimyevi rabitənin növündən asılı olaraq karbidləri üç əsas qrupa bölgülər.

1. **İon karbidlər.** Bunlar karbonun IA, IIA və IIIA qrup metalları ilə əmələ gətirdiyi karbidlərdir. İon karbidlərə metanda və ya asetilendə hidrogen atomlarının metalla əvəz olunması məhsulları kimi baxmaq olar. Bunların hidrolizi fəticəsində metan və ya asetilen ayrıılır. Odur ki, ion tipli karbidləri iki yerə ayırmak olar.

a) **Metan quruluşlu karbidlər.** Bunlara berillium-karbidi (Be_2C) və alüminium-karbidi (Al_4C_3) misal göstərmək olar. Bu qrup karbidlərə su ilə təsir etdikdə metan əmələ gəlir.

b) **Asetilen quruluşlu karbidlər.** Kalsium-karbidi (CaC_2) və maqnezium-karbidi (MgC_2) asetilen quruluşlu karbiddir. Onlara su ilə təsir etdikdə asetilen əmələ gəlir. Na_2C_2 , K_2C_2 , SrC_2 , Ag_2C_2 və Cu_2C_2 kimi karbidlər də asetilen quruluşludur. Bunlardan mis-asetilenidi almaq üçün misin birvalentli duzunun ammonyakdakı məhluluna asetilenlə təsir edirlər. Eyni qayda ilə gümüş-nitratın ammonyakda məhlulundan gümüş-asetilenid alırlar. Asetilenidlər suda həll olmur. Onlara xlorid turşusu ilə təsir etdikdə asetilen alınır:



Mis-asetilenid və ya gümüş-asetilenidə quru halda zəif zərbə ilə təsir etdikdə, yaxud onları qızdırıldıqda partlayışla parçalanır. Asetilen quruluşlu karbidlərdən ən çox tətbiq olunan kalsium-karbiddir, texnikada sadəcə olaraq karbid adlanır.

2. **Kovalent karbidlər.** Bor-karbidi (B_4C) və silisium-karbidi (SiC) kovalent karbidlərə aiddir. Bunlar suda həll olmur, bərklik-

də almaza yaxın maddələrdir, kəsici və cilalayıcı alətlərin hazırlanmasında istifadə olunur.

3. Metalabənzər karbidlər. Karbonun keçid metallarla əmələ gətirdiyi birləşmələrdir. Belə maddələr əmələ gəldikdə karbon atomları metalin kristal qəfəsinə daxil olur. Bu növ birləşmələrdə qarışq metal-kovalent rabitə yaranır və bir sıra xassələrinə görə intermetallik birləşmələrə oxşayırlar. Belə karbidlərə misal olaraq VC , Mo_2C , Fe_3C , Mn_3C_2 və başqalarını göstərmək olar. Bunlar metallar kimi, xüsusi parlaqlığa malik olan, istiliyi və elektriqi keçirən maddələrdir. Lakin metallardan fərqli olaraq onlar kövrək olur. Metalabənzər karbidlərin ərimə temperaturu yüksəkdir. Məsələn, TaC 3900°C -də, HfC isə 3890°C -də əriyir. 80% TaC ilə 20% HfC 4400°C -də əriyən bərk məhlul əmələ gətirir. Karbidlərin kövrəkliyini aradan qaldırmaq üçün onlara plastik metalların tozu (məsələn, kobalt) əlavə edilir. Alınan qarışıq preslə sıxıqdan sonra közərdirlər. Bu qayda ilə hazırlanmış $WC - TiC - Co$ ərintisi ən yüksək bərkliyə malik olur. Bundan dəmir deşən burğular hazırlanır.

Yanacağın növləri. Havada yandıqda istilik əmələ gətirən maddələrə yanacaq deyilir. Yanacağın keyfiyyəti onun 1 kq-nin tam yanmasından alınan istiliyin miqdarı ilə müəyyən edilir. Buna yanacağın istiliktorətmə qabiliyyəti deyilir və kC/kq ilə ölçülür.

Yanacağın bəzi növlərinin kimyəvi tərkibi və istiliktorətmə qabiliyyəti 2.4-cü cədvəldə verilmişdir. Yanacağın tərkibində karbon və hidrogenin miqdarı nə qədər çox olsa onun istiliktorətmə qabiliyyəti də çox olur. Yanacaqlar bərk, maye və qaz halında olur.

Bərk yanacağa kömür, torf, oduncaq və yanana şistlər, maye yanacağa isə neft və bir sıra neft məhsulları daxildir.

Qaz yanacaqlarına təbii qazla (metan) yanaşı, generator, su və koks qazları daxildir. Generator qazı silindrşəkilli generator adlanan xüsusi şobalarda alınır. Sobanın aşağı hissəsindən hava üfürülür. Burada kömür yanaraq karbon qazına çevrilir. Karbon qazı közərmis kömürdən keçidkə karbon-monooksidə reduksiya olunur. Bu proses dönəndir. Lakin 1000°C -dən yuxarı temperaturda tarazlıq demək olar ki, tamamilə sağa yönəlir.

Cədvəl 2.4

Bəzi yanacaqların istiliktörətmə qabiliyyəti

Yanacağın növləri	Tərkibi, %				Orta istiliktörətmə qabiliyyəti, kC/kq
	C	H	O- N	S	
Antrasit	90-96	1-2	1-2	0,5-7	33890
Daş kömür	75-90	4,5-5,5	4-15	0,6-6	35146
Boz kömür	62-72	4,4-6,2	18-27	0,5-6	28033
Neft	83-86	11-13	1-3	0,2-4	43932
Torf	53-62	5,2-6,2	32-37	0,1-0,3	22593
Oduncaq	50	6	44	0	18748

Alınan qaz qarışığına $[2\text{CO} \ (25\%)+ 4\text{N}_2(70\%) + \text{CO}_2 \ (5\%)]$ hava qazı da deyilir. Qarışqda 1 həcm karbon –monooksidə təxminən 2 həcm azot düşür. Azot yanmayan komponent olduğuna görə generator qazının istiliktörətmə qabiliyyətini azaldır. Su qazı daha qiymətli qaz yanacağıdır. Su buxarını közərmış kömürdən keçirdikdə su qazı ($\text{CO} + \text{H}_2$) alınır. Su qazının əmələ gəlməsi prosesi istiliyin udulması ilə gedir və buna görə də kömür soyuyur. Odur ki, kömürün həmişə közərmış halda qalması üçün sobaya hava üfürülür.

2.7. Silisium

Valent elektronlarının sayına görə silisium karbonun analogudur. Lakin atom radiusunun böyüklüyü və üçüncü dövr elementləri kimi boş d-orbitallarına malik olması onların xassə etibarılı fərqlənməsinə səbəb olur. Silisium 3d-orbitallarının hesabına digər element atomlarının istifadə olunmamış elektron cütü ilə π -rabitə əmələ gətirir. Silisium d-orbitallarını tamamlamaqla sp^3d^2 – hibridləşmə əmələ gətirə bilər. Bu halda onun koordinasiya ədədi 6-ya bərabər olur. Odur ki, silisiumun O, N, F və Cl atomları ilə rabitəsi karbonun bu atomlarla rabitəsinə nisbətən davamlı, Si-Si və Si-H rabitələri isə davamsız olur.

Karbondan fərqli olaraq silisium davamlı sp – və sp^2 – hibridləşmə vəziyyətində olmur. Onun üçün sp^3 - hibridləşmə xarakteridir. Silisiumun kristal qəfəsində onun atomları almazda

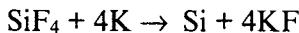
olduğu kimi yerləşir. Belə ki, kristal qəfəsində silisiumun hər atomu tetraedrin dörd təpə nöqtəsi ilə eyni sp^3 – hibrid rabitə hesabına birləşir (şəkil 2.7).

Təbiətdə tapılması. Silisium oksigendən sonra ən geniş yayılmış element olmaqla yer qabığının 28%-ni təşkil edir. Təbii silisium üç izotopdan ibarətdir:

$^{28}_{14}\text{Si}$ (92.27%), $^{29}_{14}\text{Si}$ (4,68%), $^{30}_{14}\text{Si}$ (3,05%). Süni yolla $^{27}_{14}\text{Si}$, $^{31}_{14}\text{Si}$ və $^{32}_{14}\text{Si}$ izotopları da alınmışdır. $^{32}_{14}\text{Si}$ izotopunun yarımparçalanma dövrü 710 ildir.

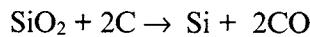
Təbiətdə silisium sərbəst halda tapılmış, yer qabığını əmələ gətirən süxurların əsasını təşkil edir, mühüm mineralları bunlardır: kvars SiO_2 , kaolin (gil) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, asbest $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$, talk $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ortoklaz $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, nefelin $\text{Na}[\text{AlSi}_4\text{O}_8]$, albit $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, anortit $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.

Alınması. Silisiumu 1822-ci ildə İsveçrə alimi Berselius silisium-tetrafluoridi 400°C -də kaliumla reduksiya etməklə almışdır:

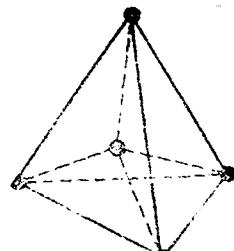


Yeni elementə Berselius tərəfindən verilən silisium adı latinca caxmaq daşı, qaya deməkdir.

Silisiumun alınmasının ilk sənaye üsulu XIX əsrin ikinci yarısında N.N. Beketov tərəfindən verilmişdir. O, silisium-tetraxloridi 1000°C -də sink buxarları ilə reduksiya etmişdir. Proses nəticəsində silisium sərbəst kristal halda ayrılır. Hazırda silisiumu almaq üçün silisium-dioksidi kömürlə birlilikdə 1900°C -də elektrik sobalarında közərdirlər:



Bu üsulla alınan silisiumun təmizlik dərəcəsi 95-98% olur. Silisiumu daha təmiz halda almaq üçün zonada əridilmə üsulundan və ya SiH_4 , SiI_4 kimi uçucu birləşmələrin termiki parçalanmasından istifadə edirlər.

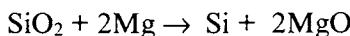


Şəkil 2.7. Silisiumun tetraedr quruluşu

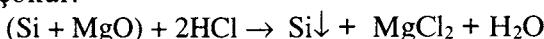
$K_2[SiF_6]$ tərkibli kompleks birləşməni alüminiumla reduksiya etdikdə də alınan silisium yüksək təmizliyə malik olur:



Laboratoriyada silisiumu almaq üçün silisium-dioksidi maqnezium tozu ilə reduksiya edirlər:



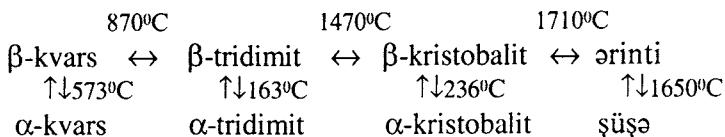
Əmələ gələn kütləyə xlorid turşusu ilə təsir etdikdə silisium amorf halda çökür:



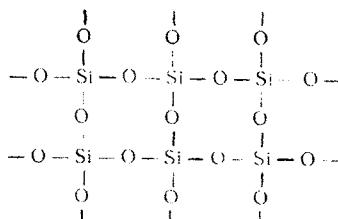
Xassələri. Silisium amorf və kristal olmaqla iki formada mövcuddur. O, amorf halda qonur, kristal halda isə tünd boz rəngli olur. Amorf silisiumun tərkibində SiO_2 və SiC kimi kənar qarışqlar olur. Kristallik silisium metal parıltısına malikdir, istiliyi və elektriqi yaxşı keçirir. Onun bərkliyi Moos şkalası üzrə 7-yə bərabərdir.

Kimyəvi cəhətdən amorf silisium nisbətən fəaldır. O, $600^{\circ}C$ -də oksigenlə birləşrək silisium-dioksid əmələ gətirir. Silisium-dioksid yüksək temperaturda silisium və ya kömürlə közərtidikdə silisium-monooksidə çevrilir. Silisium-monooksid düz əmələ gətirməyən okssidir və yalnız buxar halında $1200-1300^{\circ}C$ -də davamlıdır. Onun buxarlarını $400-700^{\circ}C$ -yə qədər soyutduqda ilkin maddələrə parçalanır.

Silisiumun oksidlərindən praktiki əhəmiyyəti olan silisium-dioksiddir. Onun ərimə temperaturu $1713^{\circ}C$, qaynama temperaturu isə $2950^{\circ}C$ -dir. Kimyəvi cəhətdən davamlıdır. O, yalnız fluor, fluorid turşusu və qələvilərlə reaksiyaya daxil olur. Silisium-dioksid adı şəraitdə suda həll olmur ($25^{\circ}C$ -də həllolma $0,0005\%$ təşkil edir). Onun bir neçə kristallik modifikasiyaları məlumdur. Bu modifikasiyalar temperaturdan asılı olaraq bir-birinə keçə bilir:



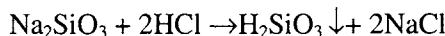
Silisium-dioksidin adı forması α -kvarsdır. SiO_2 kristal qəfəsində hər silisium atomu dörd oksigen atomu, hər oksigen atomu isə iki silisium atomu ilə birləşərək polimer $(\text{SiO}_2)_x$ əmələ gətirir:



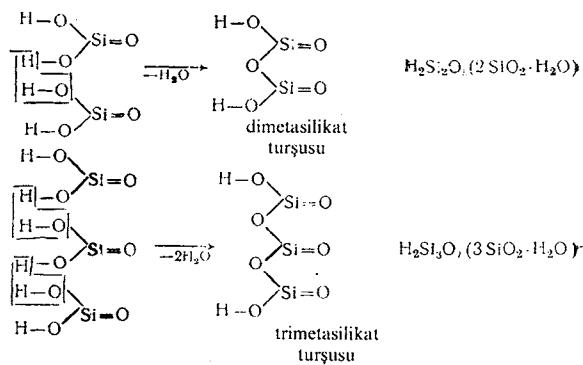
Silisium -dioksid təbiətdə kristal və amorf halda rast gəlir. Krsital halda kvars adlanır. Ən geniş yayılmış forması adı qumdur ki, bu da, adətən, alüminium və dəmir oksidləri ilə birlikdə rast gəlir. Dağ bülluru, topaz və s. kvarsın müxtəlif növləridir. Dağ büllurunun tərkibində metal oksidləri olduqda, onun rəngi də müxtəlif olur və bundan qaş-daş kimi istifadə edirlər.

Amorf halda SiO_2 trepel, gizelqur və ya infuzor torpaq adlanır, dəniz yosunları və infuzor adlı mikroorqanizmlərin çürüməsi nəticəsində əmələ gəlir, hidratlaşmış forması $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ opal adlanır. Onu süni yolla silikat turşularını susuzlaşdırmaqla almaq olar ki, buna da silikogel deyilir. İnfuzor torpaq və silikogeldən qazların adsorbsiyasında, neft və yağların təmizlənməsində istifadə olunur.

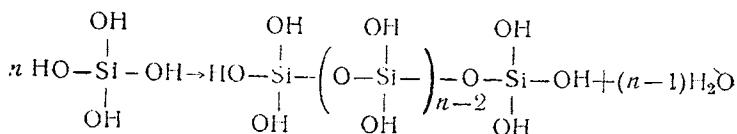
Silisium -dioksid turşu oksididir. Suda həll olmadığı üçün müvafiq turşunu yolla alırlar:



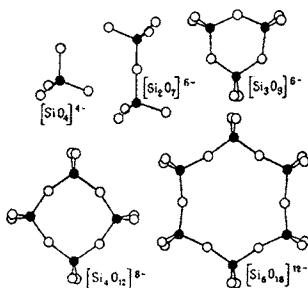
Əmələ gələn turşuya metasilikat və ya sadəcə olaraq silikat turşusu deyilir. Bu turşu qeyri-sabit birləşmədir, saxladıqda polimerləşir. Odur ki, silisium-dioksidə bir neçə turşu uyğun gəlir və bunları ümumi şəkildə $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ formulu ilə göstərirler. x və y tam ədədlərlə ifadə olunur və onların qiymətindən asılı olaraq müxtəlif turşular alınır. Nisbətən davamlı formaları metasilikat (H_2SiO_3) və ortosilikat (H_4SiO_4) turşularıdır. Onların kondensləşməsi nəticəsində dimetasilikat, trimetasilikat və polisilikat turşuları alınır:



Ortosilikat turşusunun polikondensləşmə reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə gedir:



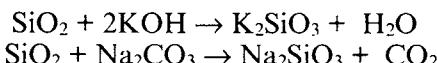
Silikat anionları mürəkkəb quruluşa malikdir. Silikatlar üçün xarakterik olan əsas quruluş vahidi SiO_4 tetraedridir. Bu tetraedr birləşmələrdə ya sadə $[\text{SiO}_4]^{4-}$ anionu, ya da onun ümumi oksigen atomu ilə ikibir, üçbir, dördbir, altıbir və s. birləşərək əmələ gətirdiyi müxtəlif anionlar kompleksi şəklində olur:



Metasilikat turşusu suda həll olmayan, ağ rəngli, həlməşik çöküntüdür, karbonat turşusundan da zəif turşudur.

Silikat turşuları və onların suda həll olan duzları kolloid məhlul əmələ gətirir. Qızdırıldıqda silikat turşuları parçalanır. Lakin əmələ gələn silisium-dioksidin tam susuzlaşdırılması çətin əldə edilir. Silikatlardan suda həll olan natrium-silikat və kalium-silikatdır. Bunlara həll olan şüşə, suda məhlullarına isə maye şüşə deyilir. Maye şüşə ilə hopdurulmuş kağız, parça və taxta çürümür.

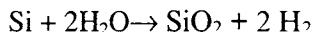
Suda həll olan silikatları almaq üçün silisium-dioksidi qələvi metalların hidroksid və ya karbonatları ilə birlikdə əridirlər:



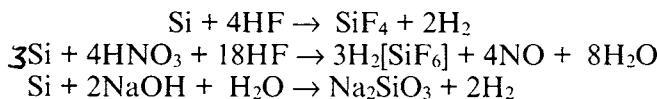
Silikatlar flüorid turşusunda həll olur. Onların tərkibindəki metal fəal olduqca həllolma qabiliyyəti artır:



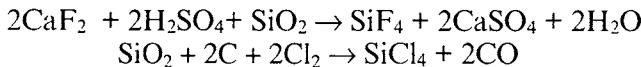
Silisium yüksək temperaturda sudan hidrogeni çıxarırlar:



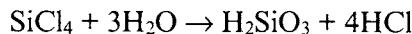
Silisium flüorid turşusunda, nitrat və flüorid turşularının qarışığında, eləcə də qələvilərin məhlulunda həll olur:



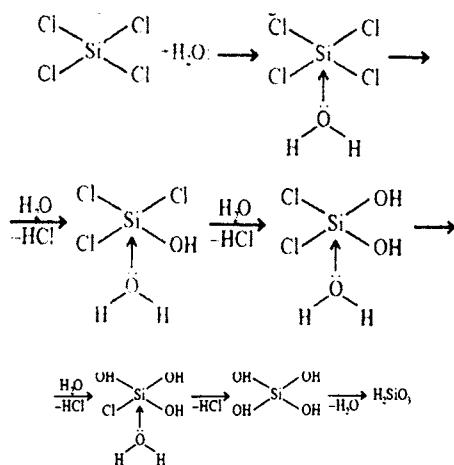
Silisium adı şəraitdə flüorla, qızdırıldıqda isə digər halogenlərlə birləşərək Sihal_4 əmələ gətirir. Bunları aşağıdakı reaksiyalar üzrə də almaq olur:



Adı şəraitdə SiF_4 qaz, SiCl_4 və SiBr_4 maye, SiI_4 isə bərk maddədir. Bu birləşmələrin hidrolizi nəticəsində silikat turşusu əmələ gəldiyi üçün bunlara silikat turşusunun halogen anhidridi kimi baxılır:



Reaksiyanı aşağıdakı sxem üzrə də göstərmək olar:

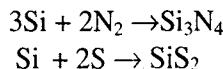


Silisium -tetraflüoridin hidrolizi nəticəsində silikat turşusu ilə birlikdə heksaflüorosilikat turşusu da əmələ gəlir:

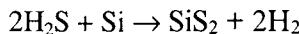


$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ yalnız məhlulda mövcuddur, duzlarına flüorosilikatlar deyilir. Silisium-tetraflüorid və bütün flüorosilikatlar zəhərli maddələrdir. Bunlardan $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ insektisid və defolyant kimi istifadə edilir.

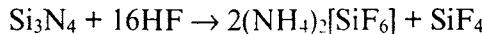
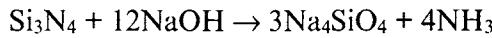
Silisium yüksək temperaturda azot və kükürdlə müvafiq birləşmələr əmələ gətirir:



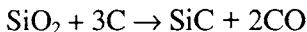
Silisium-disulfidi 1300°C -də aşağıdakı reaksiya üzrə də almaq olar:



Silisium-nitrid ərinmiş qələvilərdə və flüorid turşusunun isti məhlulunda tədricən həll olur:

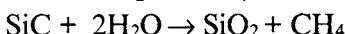
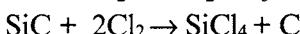


Silisiumun karbidini almaq üçün qumla kömür qarışığını elektrik sobalarında ~2300°C -də közərdirlər:



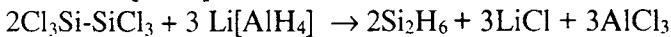
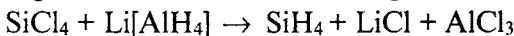
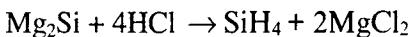
Texnikada SiC karborund adlanır, bərklik etibarılı olmaza yaxındır, bundan döşəmə daşları, itiləyici və cilalayıcı alətlər hazırlanır. Karborund elektriqi yaxşı keçirir. Bundan hazırlanan silit adlı millər elektrik cihazlarında qızdırıcı hissələr kimi tətbiq edilir.

Karborund oksigenin iştirakı ilə ərinmiş qələvilərdə həll olur, 600°C-də xlorla, 1300°C-dən yüksək temperaturda isə su ilə qarşılıqlı təsirdə olur:

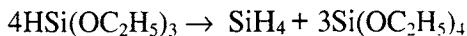


Silisiumun metallara qarşı münasibəti müxtəlidir. Bəzi metallarla (Zn, Al, Sn, Pb və s.) əridikdə yaxşı həll olur, lakin birləşmə əmələ gətirmir. Digər metallarla (Ca, Mg və s.) silisium müvafiq birləşmələr əmələ gətirir. Bunlara silisidlər deyilir və belə birləşmələrdə silisiumun oksidləşmə dərəcəsi -4-dür. Qələvi və qələvitordaq metalların silisidləri suyun və turşuların təsiri ilə parçalanır. Keçid metalların silisidləri çatın əriyən, metalabənzər intermetallik birləşmələrdir. Onların tərkibi (Cr_3Si , Mn_5Si_3 və s.) elementlərin oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gəlmir.

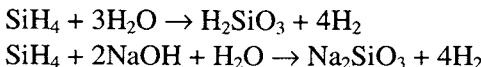
Silisium hidrogenlə bilavasitə birləşmir. Hidrogenli birləşmələri silanlar adlanır və onları aşağıdakı üsullarla alırlar:



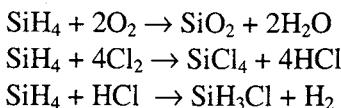
Trietoksimonosilana natriumla təsir etdikdə də monosilan alınır:



Silanlar $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n=1 \div 6$) formulu ilə ifadə olunan homoloji sıra əmələ gətirir. Onlar pis iyi, zəhərli maddələrdir. Adı şəraitdə monosilan SiH_4 və disilan Si_2H_6 qaz, trisilan Si_3H_8 maye və homoloji sıranın qalan üç nümayəndəsi isə bərk maddədir. Karbohidrogenlərdən fərqli olaraq, monosilan adı şəraitdə hidroliz olunur. Reaksiya qələvilərin iştirakı ilə daha sürətlə gedir:



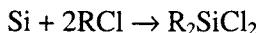
Monosilan havada öz-özünə yanır. Alüminium-xlorid katalizator olduqda o, xlor və hidrogen-xloridlə qarşılıqlı təsirdə olur:



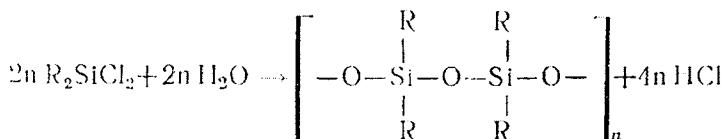
Monoxlorsilanın hidrolizi nəticəsində disilosan alınır:



Silosanların alınma üsulu rus alimi K.A.Andriyanov tərəfindən verilmişdir. Silisiuma $250\text{-}300^\circ\text{C}$ -də mis katalizator olmaqla alkil halogenidlərlə təsir edirlər:



Dialkildixlormonosilan hidroliz olunduqda dialkilsilan-diollar, bunların polikondensləşməsindən isə polialkilsilosanlar alınır:



Polimerdə oksigen atomları əvəzinə $-\text{NH}-$ qrupları olduqda poliüzvisilazan, hər ikisi olduqda isə poliüzvisilazan – silosan adlanır. Polimerdə silisium atomlarının sayı 10-a qədər olduqda

alınan maddə maye halda olur və bunlardan sürtkü yağları kimi istifadə olunur. Belə polimerlərin özlülüyü geniş temperatur intervalında dəyişmir. İrimolekullu polialkilsilosanlar qatranabənzər maddələrdir. Bunların əsasında süni kauçuk istehsal edilir. Siloksan kauçuku öz elastikliyini -60°C ilə 200°C arasında itirmir. Bundan rezin, plastik kütlə, suda islanmayan parçalar, odadavamlı lək və boyalar istehsal edilir.

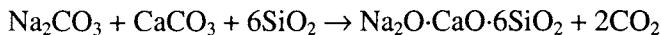
Şəkər və çaxır istehsalında silisium-üzvi birləşmələrdən köpük əmələgötirmə əleyhinə istifadə edirlər. Bu məqsədlə onlardan az miqdarda (0,001%-ə qədər) sürtkü yağlarına da qatılır.

Tətbiqi. Silisiumun tətbiq sahəsi olduqca genişdir. Silisium legirləyici əlavə kimi poladın möhkəmliyini və korroziyaya qarşı davamlılığını artırır. Tərkibində silisium olan polad növlərindən resor və yayların istehsalında istifadə olunur. Polada 12-18% silisium əlavə edildikdə o, yalnız xlorid turşusunda həll olur. Mis-silisium ərintisi (2-5% Si) bir çox hallarda bürüncü əvəz edir. Alüminium-silisium ərintisi (4,5-14% Si) silumin adlanır və tikinti işlərində tətbiq olunur. Silisiumun dəmirlə əmələ gətirdiyi ferrosilisium adlı ərintisindən çuqun və polad istehsalında dəmir oksidlərini reduksiya etmək üçün istifadə olunur. Təmiz halda silisium yarımkəçirici xassəyə malikdir. Onun əsasında hazırlanmış yarımkəçirici cihazlar 250°C -yə qədər davamlı olur. Bu xassə onların tətbiq sahəsini genişləndirir.

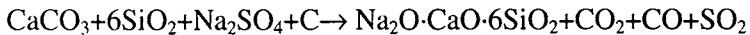
Silisium batareyaları günəş ışığını elektrik enerjisinə çevirir. Bunlardan kosmik gəmilərdə istifadə olunur.

2.8. Şüşə

Adı şüşənin tərkibi $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ilə göstərilir. Şüsəni istehsal etmək üçün qum, soda və əhəngdaşı qarışığını xüsusi sobalarda 1200 - 1400°C -də qızdırırlar:



Bəzən soda əvəzinə Na_2SO_4 ilə kömür qarışığından istifadə olunur:



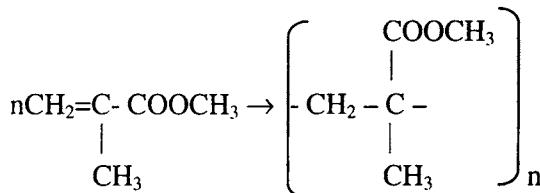
Qumda olan dəmir birləşmələri şüşəyə yaşıl rəng verir. Bunu neytrallaşdırmaq üçün əridilmiş şüşə kütləsinə selen və ya MnO₂ əlavə edilir. Prosesdə sodanı potaşla əvəz etdiķdə alınan şüşə oda-davamlı olur. Sodanı potaşla, kalsium-karbonatı qurğuşun 2-ok-sidlə əvəz etdiķdə isə güclü şüasındırma xassəsinə malik büllur şüşə (K₂O·PbO·6SiO₂) alınır. Tərkibində 80% SiO₂, 12% B₂O₃, az miqdarda Al₂O₃ və Na₂O olan şüşə pireks adlanır. Bundan yüksək keyfiyyətli kimyəvi qablar hazırlanır.

Texnikada kvars şüşə də istehsal edilir ki, bu da tərkib etibarılı silisium-dioksiddən ibarətdir. Kvarts şüşə almaq üçün silisium-dioksidi elektrik sobalarında təxminən 1800°C-də əridirlər. Onun termiki genişlənmə əmsalı kiçik olduğundan kəskin temperatur dəyişmələrinə qarşı davamlı olur. Kvarts şüşə ultrabənövşəyi şüaları yaxşı keçirir (adi şüşə bu şüaları yalnız 1%-ə qədər keçirir). Odur ki, kvarts şüşədən hazırlanmış cıvə lampalarından tibbdə ultrabənövşəyi şüa mənbəyi kimi istifadə edirlər.

Şüşəyə toz halında müxtəlif metallar, onların oksid və ya duzlarını əlavə etməklə rəngli şüşə istehsal edirlər. Məsələn, gümüş şüşəyə sarı, qızıl və mis al qırmızı, mis 1-oksid qırmızı, CoO və CuO göy, Cr₂O₃, FeO və Fe₂O₃ yaşıl, MnO₂ və FeS isə qara rəng verir.

Əridilmiş şüşəni tordan keçirdikdə alınan liflərdən yanmayan və kimyəvi cəhətdən davamlı parçalar hazırlanırlar. Belə parçalar səsi və istiliyi pis keçirir. Onları müxtəlif qatranlarla həpdürməqlə plastik kütlə alırlar. Şüşədən hazırlanmış plastik kütlə möhkəm olduğundan metal və ağacdan hazırlanmış bəzi detalları əvəz edir. Bundan aviasiyada, gəmi və maşınqayırmada istifadə edirlər.

Pleksiqlas adlanan üzvi şüşədən aviasiyada, maşınqayırmada və məişətdə istifadə olunur. Üzvi şüşə metakril turşusunun metil efirinin polimerləşməsindən alınır:



Şuşə kimyəvi cəhətdən davamlı olsa da, kövrəkdir. Onun davamlılığını artırmaq üçün ərinmiş şüşənin krsitallaşma prosesini

idarə etməklə olduqca kiçik (mikroskopik) kristallardan ibarət olan sital (rusca «steklo» və «kristal» sözlərindən əmələ gəlmışdır) adlı müxtəlif bircinsli material almaq mümkün olmuşdur. İ.İ.Kitaygorodski və N.M.Pavluşkinin təklifi ilə metallurgiyada əmələ gələn şlak-tullantı əsasında geniş miqyasda sital istehsal olunur.

2.9. Odadavamlı materialar

Sürətlə inkişaf edən müasir obyektlərin inşasında müxtəlif odadavamlı materiallardan geniş istifadə olunur. Belə materiallar təbii birləşmələr əsasında yandırılmaq və ya bişirilməklə hazırlanır. İnşaatda tətbiq olunan odadavamlı materiallar elə materiallara deyilir ki, onlar uzun müddət yük altında yüksək temperatura (2000°C) qarşı davamlı olsun, əriməsin, deformasiyaya uğramasın və göstərilən şəraitdə həcmini sabit saxlaşın. Bununla yanaşı, onlar temperaturun kəskin dəyişməsinə, şlak, əridilmiş şüşənin və digər aqressiv mühitlərin təsirlərinə qarşı davamlı olmalıdır.

SiO₂ əsashlı odadavamlı material (dinas). Kvarts ilə əhəngin (əlaqələndirici material) yandırılmasından alınır. Kvarsın tridimit və kristoballitə çevrilməsini təmin edən temperatur seçilir. Dinasın istehsalı üçün başlıca xammal kimi kristallik kvardsan istifadə olunur. Onun 95%-dən çoxunu SiO₂ təşkil edir. Dinası hazırlamaq üçün kvarts müəyyən ölçüdə xırdalanır və əhəng südü ilə qarışdırılır. 5,5-9% nəmliyə malik olan kütlə hidravlik preslərdə qəliblənməklə məmulata çevrilir. Qurudulmuş məmulat 1430 – 1450°C -də bir neçə sutka bişirilir. Belə şəraitdə əmələ gələn kristallik quruluş materialın yüksək temperatur şəraitində yük altında deformasiyaya uğramamasını təmin edir.

Kvars əsashlı odadavamlı material. Xammal olaraq kvarts qumundan istifadə edilir və onun tərkibində 99% -dən çox SiO₂ olur. Kvarts odadavamlı materialın istidən genişlənmə əmsali kiçik olduğundan yüksək termiki davamlılığa malikdir. Hövzələrin və odadavamlı şüşə sobalarının inşasında istifadə olunur.

Alümosilikat əsashlı odadavamlı material. Tərkibində 17-30% Al₂O₃ və 65-80% SiO₂ olur. Yüksək keyfiyyətli odadavamlı materialdır. Bundan koks sobalarının inşasında və poladtökmə proseslərində çalovların futerləşdirilməsində də istifadə olunur.

Maqnezit əsashlı odadavamlı material. Xammal kimi MgCO₃, Mg(OH)₂ (brusit) və MgO istifadə edilir. Bunun 80-85%-ni MgO təş-

kil edir. Maqnezit əsaslı odadavamlı materialdan poladəritmədə, se-ment istehsalında istifadə olunan fırılanan sobaların yüksək temperatur şəraitində işləyən hissələrinin hazırlanmasında istifadə olunur.

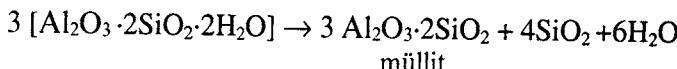
Dolomit əsaslı odadavamlı material. Başlıca olaraq dolomitdən $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ hazırlanır.

Spinel əsaslı odadavamlı material. Ümumi formulu $\text{R}_1^{+2}\text{R}_2^{+3}\text{O}_4$ olan spinellərdən hazırlanır. Spinellərin tipik nüma-yəndələri bunlardır: MgAl_2O_4 , MgFe_2O_4 və MgCr_2O_4 .

2.10. Keramika

Odadavamlı maddələrdən, məsələn, gildən, karbidlərdən və bəzi metalların oksidlərindən hazırlanan məmulatlara keramika deyilir. Tətbiq sahələrində asılı olaraq keramika aşağıdakı qruplara – inşaat, odadavamlı, kimyəvi möhkəm, məişət və texniki keramika qruplarına bölünür. İnşaat keramikasına kərpiclər, dam örtükleri, borular və üzlük materialları aid edilir. Odadavamlı materiallar müxtəlif sobaların daxili səthlərini örtmək üçün istifadə olunur. Məsələn, domna, poladəritmə, şüşəəritmə sobalarının işçi səthi odadavamlı materiallarla örtülür. Kimyəvi dayanıqlı keramika adı və yüksək temperaturlarda qatı turşu, qələvi və başqa kimyəvi təsirlərə davamlı olur. O, əsasən kimya sənayesində tətbiq olunur. Məişət keramikasına saxsı və fayans qablar aid edilir. Texniki keramikadan izolyator, kondensator, avtomobil və təyyarələrin mühərrikləri üçün yandırıcılar (sveçalar), yüksək temperatura davamlı putalar, termocütlər üçün borular hazırlanır.

Keramika materialları hazırlamaq üçün əvvəlcə xammal qarışığı hazırlanır, məmulat formalasdırılır, qurudulur və sonra yandırılır. Bu əməliyyatlar ilkin xammala və məmulata olan tələbatdan asılı olaraq müxtəlif üsulla aparılır. Məsələn, kərpiclərin hazırlanmasında xammal-gil başqa mineralllarla qarışdırılır, xır-dalanır və nəmləşdirilir, alınmış plastik xəmir formalasdırılır, qurudulur və 900°C -də yandırılır. Yandırılma zamanı maddələrin bərk fazada birləşməsi baş verir. Proses dəqiq rejimdə aparılır ki, material tələb olunan xassəyə malik olsun. Gilin yandırılmasında gedən reaksiya nəticəsində o müllitə çevrilir:



Müllit $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde yüksek temperaturla karşı en davamlısıdır. Bir çox keramiki materialların səthini şüşəyəbənzər maddələrlə örtürülər. Bu məqsədlə məmələtin səthi kvarts, çöl şpatı və başqa əlavələrlə örtülür və yenidən bişirilir, bu isə keramikanın su-keçirməməzliyini, turşuya və qələviyə qarşı davamlılığını təmin edir.

Farfor və fayans almaq üçün gil, kvarts və çöl şpatından şixta hazırlanır və onu suyun köməyi ilə plastik hala salırlar. Sonra məmələt qəliblənərək qurudulur və yüksək temperaturda əvvəlcə $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ -də, sonra isə $1320\text{-}1350^\circ\text{C}$ -də müəyyən müddət saxlanılır.

Kərpic hazırlamaq üçün gil və qumdan şixta hazırlanmış plastik hala salınır və sonra qəliblənərək qurudulur və $900\text{-}1050^\circ\text{C}$ -də yanılır.

2.11. Yapısdırıcı maddələr

Su ilə qarışdırıldığda fiziki və kimyəvi proseslər nəticəsində tədricən bərk hala keçən materiallara yapısdırıcı maddələr deyilir. Yapısdırıcı maddələri üzvi və qeyri-üzvi olmaqla iki qrupa bölgürələr. Üzvi yapısdırıcı maddələrdən bitumu, fenolformaldehid, epoksid və başqa qatranları göstərmək olar. Bunlar suya qarşı davamlı olur. Qeyri-üzvi yapısdırıcı maddələri bərkimə şəraitinə və bərkidkən sonra suya qarşı davamlılığına görə iki qrupa ayıırlar.

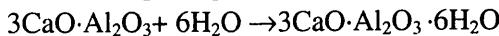
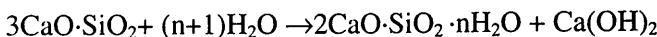
1. Havadə bərkiyən və suya qarşı davamsız olan yapısdırıcı maddələr. Bunlara əhəng və gips əsaslı yapısdırıcılar misal ola bilər. Tikintidə daşı və kərpici yapısdırmaq üçün hələ qədim zamanlarda əhəng, qum və su qarışığından (əhəng məhlulu) istifadə olunurdu. Lakin qarışiq nəm havaya və xüsusiələ suya qarşı davamsız olduğundan, əhəng məhlulundan hazırda binaların yalnız daxili divarlarını suvamaq üçün istifadə olunur. Əhəng məhlulunun bərkiməsi onun tərkibindəki suyun tədricən buxarlanması ilə əlaqədar olduğundan, bərkimə prosesi gec başa çatır.

2. Hidravlik yapısdırıcı maddələr. Belə yapısdırıcıların su ilə qarışığı nəinki havada, hətta su mühitində bərkir və suya qarşı davamlı olur. Misal olaraq, müxtəlisif sement növlərinin qum və su ilə qarışığını (sement məhlulu) göstərmək olar.

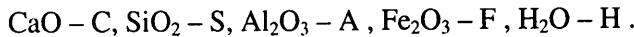
Hidravlik yapısdırıcı maddələr sırasında adı silikat sementi (və ya portlandsement) xüsusi yer tutur. Silikat sementini almaq üçün gili ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$) əhəngdaşı ilə birlikdə fırlanan sobalarda

~1500°C-də yandırırlar. Bu məqsəd üçün təbiətdə rast gəlinən mer-gel (gil ilə əhəngdaşının qarışığı) adlı sűxurlardan da istifadə olunur. Yüksək temperaturda kalsium-karbonatın parçalanmasından əmələ gələn kalsium-oksid gil ilə reaksiyaya daxil olur və nəticədə kalsium-alüminat və kalsium-silikatlar alınır ki, buna da sement klinkeri deyilir. Narın toz halına salınmış klinker sementə çevirilir. Sementin tərkibi ona daxil olan oksidlərin CaO, SiO₂, Al₂O₃ və Fe₂O₃ kütlə faizi ilə göstərilir. Bunlardan CaO əsası oksid, qalan-ları isə turşu oksidi rolunu oynayır. Kalsium-oksidin digər oksid-lərə nisbəti sementin hidravlik modulu adlanır və onun keyfiyyə-tini xarakterizə edir. Adı silikat sementinin hidravlik modulunun qiyməti 2-yə yaxındır.

Sementin su ilə qarışığı bərkidikdə aşağıdakı proseslər gedir:



Silikat materialları kimyasında sementin tərkibinə daxil olan oksidləri və suyu şərti olaraq aşağıdakı kimi göstərmək qəbul edilmişdir:



Portlandsement klinkerinin mineraloji tərkibi 2.5-ci cədvəldə verilir.

Cədvəl 2.5
Portlandsement klinkerinin mineraloji tərkibi

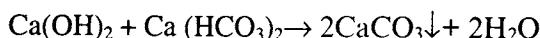
Mineralin adı	Formulu	Şərti göstə-rilməsi	Klinkerin tərkibi, %
Üçkalsiumlu silikat	3CaO·SiO ₂	C ₃ S	40-65
İkikalsiumlu silikat	2CaO·SiO ₂	C ₂ S	15-40
Üçkalsiumlu alüminat	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	5-15
Dördkalsiumlu alümoferit	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	15-20

Silikat sementi ilə yanaşı alüminat sementi və turşuya davamlı sement növü də istehsal olunur. Alüminat sementinin hazırlanmasında istifadə olunan əsas xammal təbii boksit ilə əhəngdaşının qarışığından ibarətdir. Alüminat sementinin tərkibində alüminium-oksidinin miqdarı çoxdur, silikat sementinə nisbətən tez bərkiyir və dəniz suyuna qarşı daha davamlı olur. Alüminat sementinin şamot, xrom filizi və maqnezit ilə qarışığından odadavamlı beton hazırlanır. Alüminat sementinin istehsalı baha başa gəldiyi üçün ondan yalnız xüsusi tikintilərdə istifadə olunur.

Turşuya davamlı sementin əsasını narın üyüdülülmüş kvars ilə trepel və ya süni yolla alınmış SiO_2 təşkil edir. Qarışığa Na_2SiO_3 məhlulu əlavə etdikdə o, bərkiyərək möhkəm kütləyə çevrilir. Sementin bu növü flüorid turşusundan başqa bütün turşulara qarşı davamlı olur. Bundan sobaların divarlarını döşemək üçün istifadə olunur.

Sement məhlulunun çıraqıl ilə qarışığının bərkiməsindən alınan materiala beton, daxilində polad armatur olan betona isə dəmir-beton deyilir. Başqa inşaat materialları kimi beton da aqressiv təsirlərə məruz qalaraq korroziyaya uğrayır. Korroziya nəticəsində betonun və dəmir-beton qurğularının istismar müddəti xeyli azalır. Betonun korroziyası bir qayda olaraq sement daşından başlanır. Korroziya prosesinin intensivliyi mühitin aqressivliyindən, temperaturdan, beton daşının məsaməliliyindən və s. amillərdən asılıdır. V.M. Moskvin portlandsementin korroziyasını 3 növə bölgür.

Birinci növ korroziya sement daşından kalsium-hidroksidin yuyulması nəticəsində baş verdiyindən belə korroziya qələvisizləşdirilmə adlanır. 1-3 aylıq bərkimə dövründə sement daşındaki sərbəst kalsium-hidroksidin miqdarı 10-15%-ə çatır. Sement daşından $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yuyulduqca məsaməlilik artır. Əksinə, suda kalsium –hidrokarbonatın və maqnezium-hidrokarbonatın miqdarı çox olduqca birinci növ korroziyanın təsiri azalır, çünkü bu birləşmələr asan yuyula bilən kalsium-hidroksidi həll olmayan kalsium-karbonata çevirərək, sement daşının sıxlığını artırır:

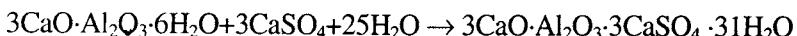


İkinci növ korroziya portlandsement daşını təşkil edən birləşmələrlə mühitdəki turşu, duz və qələvilər arasında gedən reak-

siya hesabına baş verir. Belə ki, reaksiya məhsulları ya suda həll olur, ya da yapışdırıcı xassəyə malik olmur. Bununla da sement daşının möhkəmliyi azalır və tədricən dağılır. Suyun pH-ı kiçik olduğca bu proses güclənir. Suda həll olmuş CO_2 turş mühit yaradaraq, sementə dağıdıcı təsir göstərir. Buna karbonat korroziyası deyilir. Əvvəlcə CO_2 sement daşındaki əhənglə kalsium-karbonat əmələ gətirir. Bu müsbət prosesdir. Lakin sonradan CO_2 kalsium-karbonata təsir edərək, onu suda həll olan kalsium-hidrokarbonata çevirir.

Maqnezium ionları portlandsement üçün xüsusiylə zərərli olmaqla, maqnezit korroziyası yaradır. Bunun dağıdıcı təsiri SO_4^{2-} ionlarının iştirakı ilə daha da artır. Maqnezium-sulfat sement daşındaki Ca(OH)_2 ilə reaksiyaya daxil olub, yapışdırıcı xassəsi olmayan Mg(OH)_2 əmələ gətirir. Maqnezium ionları xlorid ionları ilə birlikdə betona dağıdıcı təsir göstərir. Suda maqnezium-xloridin miqdarı 1,5-2%-dən çox olduqda sement daşının korroziyası daha intensiv gedir.

Üçüncü növ korroziya sulfatların təsirindən əmələ gəldiyi üçün buna sulfat korroziyası deyilir. Məlumdur ki, təbii sularda az da olsa kalsium və maqneziumun sulfatları olur. Belə su sement daşı ilə təmasda olduqda kalsium-sulfat sementin tərkibində olan kalsium-hidroalüminatla aşağıdakı tənlik üzrə reaksiyaya daxil olur:



Nəticədə üçkalsiumlu -hidroalüminatın həcmi 2-3 dəfə artır və bu halda yaranan daxili gərginlik nəticəsində sement daşı dağılır. Klinkerin mineraloji tərkibini seçməklə, sementə xüsusi qarışıqlar əlavə etməklə və s. hallarda onun korroziyasının qarşısını almaq olar.

2.12. Germanium yarımqrupu

IVA qrupun germanium yarımqrupunu germanium, qalay və qurğusun p-elementləri təşkil edir. Atomlarının xarici elektron təbəqəsində 4, xaricdən əvvəlki təbəqədə isə 18 elektron yerləşir: $(n-1)\text{s}^2\text{p}^6\text{d}^{10}\text{ns}^2\text{p}^2$. Birləşmələrdə +2,+4 və -4 oksidləşmə dərəcəsi

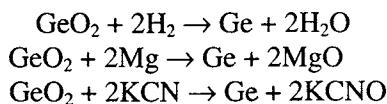
gösterir. Bu elementlər üçün -4 oksidləşmə dərəcəsi xarakterik deyil. Onların metalliq xassələri Ge – Sn – Pb sırasında getdikcə güclənir. Hər üçü amfoter xassəli metaldır. Germaniumun qeyri-metalliq, qurğuşunun isə metalliq xassəsi üstündür. Qalay bu cəhətdən orta mövqe tutur və hər iki xassəyə eyni dərəcədə malikdir. Odur ki, germanium üçün +4, qurğuşun üçün +2, qalay üçün isə hər iki oksidləşmə dərəcəsi xarakterikdir.

Germaniumun təbiətdə mövcud olması haqqında D.İ. Mendeleyev 1871-ci ildə qabaqcadan xəbər vermişdir. 1886-ci ildə isə alman kimyaçısı K. Vinkler argirodit mineralını spektral analiz etdikdə kəşf etmiş və onu vətəninin şərəfinə adlandırmışdır. Qalay insanlara qədim zamanlardan məlumdur. Qalay 4-oksidin asan reduksiya olunması qalayın hələ 6000 il bundan qabaq müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunmasına imkan yaratmışdır. Bu dövrdə qalayın mis ilə ərintisinin hazırlanmasına cəhd göstərilmişdir. Bəzi hallarda kimyaçılar qalayı qurğusundan fərqləndirə bilmirdilər. Odur ki, onu plumbum album – ağ qurğuşun adlandırdılar. Qalay latinca bərk mənasında işlədilən stannum sözündən götürülmüşdür. Qurğuşun insanlara eramızdan 3000 il əvvəl məlumdur. O dövrdə qurğuşunun bir çox ərintiləri alınmış və onlardan müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunmuşdur.

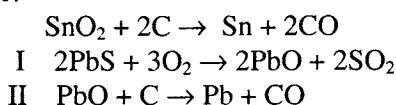
Təbiətdə tapılması. Təbiətdə germanium beş izotopun, qalay on, qurğuşun isə dörd izotopun qarışığı şəklində rast gəlir. Bunlardan çoxluğu təşkil edən $^{74}_{32}$ Ge(36,74%), $^{120}_{50}$ Sn(32,98%) və $^{208}_{82}$ Pb(52,3%) izotoplardır. Germanium və qalayın sünü yolla alınmış radioaktiv izotopları da məlumdur.

Germanium yer qabığının kütlə ilə $7 \cdot 10^{-4}$ %-ni, qalay $4 \cdot 10^{-3}$ %-ni, qurğuşun isə $1 \cdot 10^{-4}$ %-ni təşkil edir. Təbiətdə germanium nadir təpişil argirodit $\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$ və germanit $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS} \cdot \text{GeS}_2$ mineralları şəklində rast gəlir və bunların tərkibində onun miqdarı 5-7% olur. Bundan başqa germanium sink filizlərinin emalından alınan əlavə məhsulların tərkibində və daş kömürün tozunda olur. Qalay təbiətdə əsas etibarilə cassiterit SnO_2 , qurğuşun isə qalenit PbS mineralları şəklində rast gəlir. Qalay və qurğuşunun praktiki əhəmiyyəti az olan stannit FeCu_2Sn_4 , teallit $\text{SnS} \cdot \text{PbS}$, serrusit PbCO_3 , krokoit (qırmızı qurğuşun filizi) PbCrO_4 və s. mineralları da məlumdur.

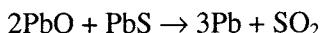
Alınması. Tərkibində germanium olan xammal əvvəlcə germanium 4-xloridə çevrilir və bunun da hidrolizi nəticəsində GeO_2 əmələ gelir. Bu qayda ilə əmələ gələn oksidi reduksiya etdikdə sərbəst metal alınır:



Germaniumu yüksək təmiz halda almaq üçün vakuumda təmizləmə və ya arqon qazı mühitində zonada təmizləmə üsulundan istifadə edirlər. Qalayı sərbəst halda kassiteritdən, qurğusunu isə qalenitdən alırlar:

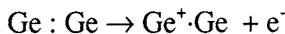


Proses zamanı əmələ gələn qurğusun 2-oksidin bir hissəsi qurğusun 2-sulfid ilə də reduksiya olunur:

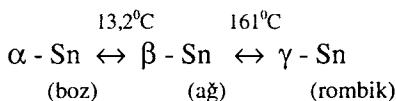


Qaleniti dəmir, alüminium və sink ilə də reduksiya etmək olur.

Xassələri. Germanium və qalay gümüşü-ag, qurğusun isə göyümtül-ag rəngli metaldır. Germanium kövrək, qalay və qurğusun yumşaqdır. Qurğusun elektriqi və istiliyi gümüşə nisbətən pis keçirir. Onun elektrikkeçiriciliyi -258°C -də böyük olur. Germaniumun (eləcə də silisiumun) yarımkəcirici xassəsi krsital qəfəsinin defekti hesabına yaranır. Germaniumun atomları arasında mövcud olan kovalent rabitə qırıldıqda elektron qopur və beləliklə, kristalda desik əmələ gelir. Rabitədən qopan başqa bir elektron həmin desiyə düşənə qədər sərbəst hərəkət edir. Bu qayda ilə elektronların kristalda bir yerdən başqa yerə köçürülməsi nəticəsində elektrik cərəyanı yaranır.

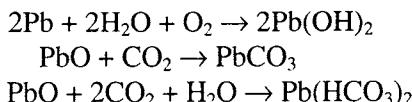


Qalayın temperaturdan asılı olaraq bir-birinə keçə bilən üç kristallik modifikasiyası məlumdur:

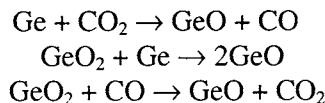


β -Forma şəklində mövcud olan adı qalayı $13,2^{\circ}\text{C}$ -yə qədər soyutduqda boz qalay əmələ gəlir. Qalayın bu forması almazabənzər quruluşa malikdir və yarımkəcəricidir. Boz qalayı çox soyutduqda onun həcmi xeyli ($25,6\%$) artır və kövrəkləşərək ovulub toz halına düşür. Buna «qalay taunu» deyilir. Qızdırıldıqda α -Sn yenidən β -formaya çevrilir. 161°C -də qalayın sıxlığı $6,6 \text{ q/sm}^3$ olan üçüncü modifikasiyası – rombik qalay (γ -Sn) əmələ gəlir.

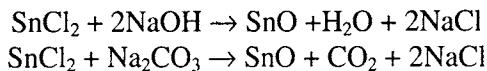
Germanium yarımqrupu elementləri adı şəraitdə havanın təsirinə qarşı davamlıdır. Qurğuşunun səthində əmələ gələn oksid təbəqəsi qoruyucu örtük rolunu oynayır. Qurğuşun nəm havada qaldıqdə oksigenin və karbon qazının iştirakı ilə daha asan oksidləşir:



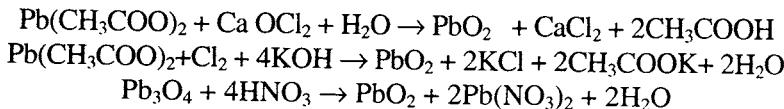
Germanium, qalay və qurğuşunun EO və EO_2 tərkibli oksidləri məlumdur. Bunlardan germanium 2-oksidi yüksək temperaturda aşağıdakı reaksiyalar əsasında almaq olar:



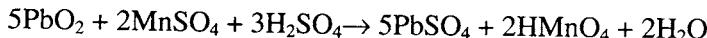
Sonuncu reaksiya üzrə qalay 2-oksid də alına bilər. Bu oksidi temperatur şəraitində aşağıdakı tənliklər üzrə də almaq olar:



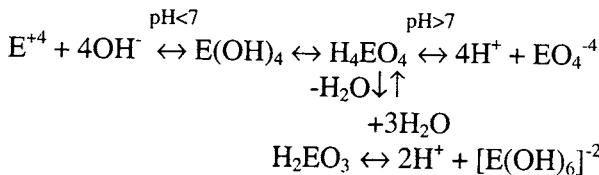
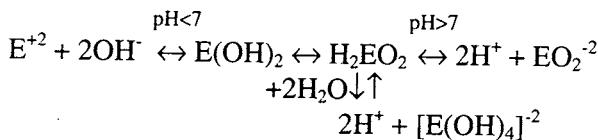
Germanium yarımqrupu elementlərini havada qızdırıldıqda GeO_2 , SnO_2 və PbO əmələ gəlir. PbO_2 isə dolayı yolla alınır:



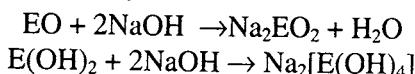
Germanium 4-oksid optik şüse istehsalında (silisiumun müəyyən miqdarını GeO_2 ilə əvəz etməklə), SnO_2 saxsı qabların səthini minalamaq və şirləmək üçün ağ rəngli tərkiblərin hazırlanmasında, PbO_2 müxtəlif şüse növlərinin, o cümlədən büllur şüse istehsalında (bu məqsədlə PbO da tətbiq edilir) və oksidləşdirici kimi kibrit istehsalında istifadə olunur. Qurğuşun 4-oksid 30%-li qaynar sulfat turşusunun iştirakı ilə ikivalentli manqan duzlarını permanent qanat turşusuna qədər oksidləşdirir:



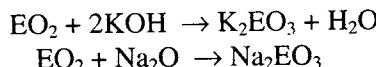
Germanium yarımqrupu elementlərinin oksidləri suda həll olmur, müvafiq hidroksidlərini almaq üçün həll olan duzlarına qələvilərlə təsir edirlər. Onların EO və E(OH)_2 , eləcə də EO_2 və E(OH)_4 birləşmələri amfoter xassə daşıyır. Hidroksidləri aşağıdakı sxem üzrə dissosiasiya edir:



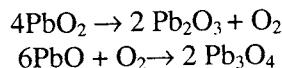
EO və E(OH)_2 birləşmələrinin qələvilərlə qarşılıqlı təsirindən germanit, stannit və plümbitlər əmələ gəlir:



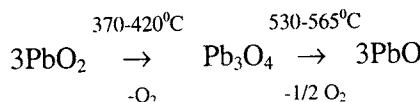
EO_2 və E(OH)_4 birləşmələrini qələvilərlə və ya qələvi metal-ların oksidləri ilə közərtidikdə germanat, stannat və plümbatlar alınır:



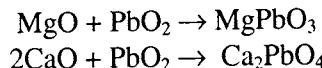
Bu duzlara su ilə təsir etdikdə hidroksobrləşmələr alınır. Bunnardan $\text{Na}_2[\text{Sn(OH)}_6]$ -nın məhlulunu buxarlandırdıqda $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tərkibli kristalhidrat əmələ gəlir. Qurmuşunun $\text{Pb}_2\text{O}_3(\text{PbO-PbO}_2)$ və $\text{Pb}_3\text{O}_4(2\text{PbO-PbO}_2)$ tərkibli qarışq oksidləri də məlumdur. Bu oksidləri yüksək temperaturda aşağıdakı reaksiyalar əsasında almaq olar:



Temperaturun təsiri ilə həmin oksidlərin bir-birinə keçməsini aşağıdakı sxem üzrə göstərmək olar:

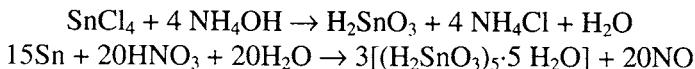


Pb_2O_3 qırmızımtıl-sarı, Pb_3O_4 isə parlaq-narınçı rəngli tozdur, Pb_3O_4 sülükən adlanır, yağlı boyası istehsalında tətbiq edilir. Pb_2O_3 -ə metaplümbat turşusunun (H_2PbO_3) ikivalentli qurmuş duzu - Pb_2PbO_3 , sülükənə isə ortoplümbat turşusunun (H_4PbO_4) ikivalentli qurmuş duzu - Pb_2PbO_4 kimi də baxılır. Meta- və ortoplümbat turşuları sərbəst halda məlum deyil, duzları isə davamlı birləşmələrdir:

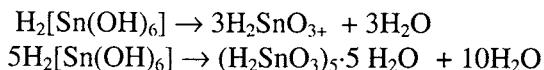


Qalay 4-hidroksidə uyğun gələn turşuları (H_4SnO_4 , H_2SnO_3) tərkibindəki suyun miqdarı məlum olmadığı üçün $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ şəklində ifadə edir və kimyəvi reaksiyalarda onları sadəlik üçün H_2SnO_3 formulu ilə göstərir. Stannat turşusu α - və β - formada mövcud olur.

α -Stannat turşusu qalay 4-xloridə ammonium-hidroksidlə, β -stannat turşusu isə qalaya qatı nitrat turşusu ilə təsir etdikdə alınır:

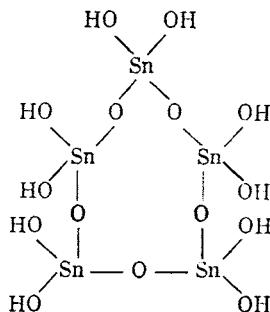


Qalayın $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ kompleks birləşməsini dehidratlaşdırmaqla turşunun hər iki modifikasiyasını almaq olar:

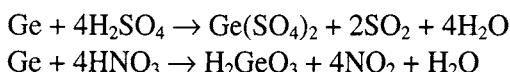


α -Stannat turşusu qələvilərdə və turşularda, β -stannat turşusu isə yalnız qələvilərdə həll olur.

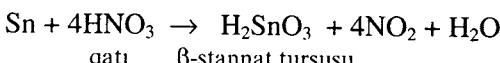
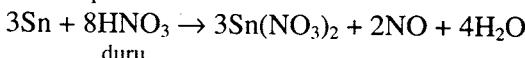
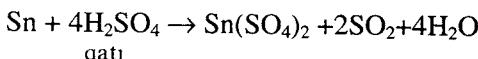
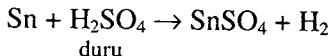
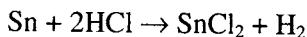
Stannat turşusunun pentamer forması aşağıdakı quruluşa malikdir:



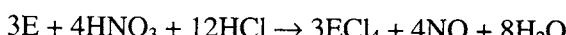
Metalların gərginlik sırasında qalay və qurmuş hidrogendən əvvəl, germanium isə sonra yerləşir. Odur ki, germanium duru turşularda həll olmur. Qatı sulfat və nitrat turşuları ilə germaniuma təsir etdikdə reaksiya aşağıdakı tənliklər üzrə gedir:



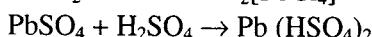
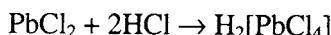
Qalaya turşularla təsir etdikdə turşunun qatılığından asılı olaraq reaksiya müxtəlif istiqamətdə gedir:



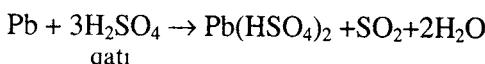
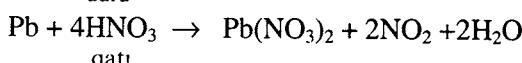
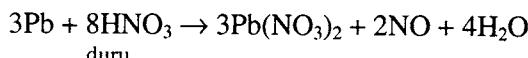
Germanium və qalay zərhəldə daha yaxşı həll olur:



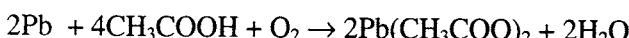
Qurğuşun adı şəraitdə xlorid və sulfat turşusunda həll olmur, çünki onun üzərində suda həll olmayan PbCl_2 və ya PbSO_4 əmələ gəlir. Qızdırıldıqda bu duzlar turşunun isti məhlulunda həll olduğundan reaksiya davam edir:



Qurğuşun duru və qatı nitrat turşusunda və qatı sulfat turşusunda həll olur:

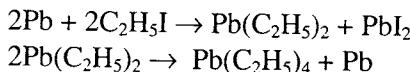


Qurğuşun oksigenin iştirakı ilə asetat turşusunda da həll olur:

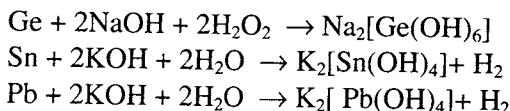


Alınan duzun dadi şirin olduğu üçün, ona qurğuşun şəkəri deyilir. Qurğuşunun bütün duzları zəhərlidir. PbCrO_4 sarı rəngli yağlı boyanın pigment kimi, $[\text{Pb}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{PbCO}_3]$ tərkibli

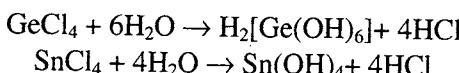
əsasi duzundan (qurğuşun belili) rəssamlıqda istifadə olunur, tettaetil qurğuşun $Pb(C_2H_5)_4$ benzinə antidentalator kimi əlavə edilir. $Pb(C_2H_5)_4$ yağıltəhər mayedir. Onu almaq üçün qurğuşuna etil-yodidlə təsir edirlər.



Germanium qələvilərdə yalnız oksidləşdiricilərin iştirakı ilə, qalay və qurğuşun isə onların qaynar məhlullarında həll olur:

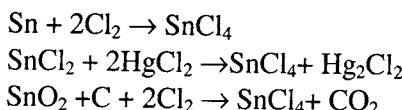


Germanium yarımqrupu elementləri halogenlərlə Gehal₄, Snhal₄ və Pbhal₂ əmələ gətirir. Bunlardan GeCl₄ və SnCl₄ maye maddələrdir və asanlıqla hidroliz olunur:



$Sn(OH)_4$ tədricən polimerləşərək $SnO_2 \cdot nH_2O$ tərkibli hidratlaşmış oksidə çevrilir:

Qalay 4-xloridi aşağıdakı tənliklər əsasında almaq olar:

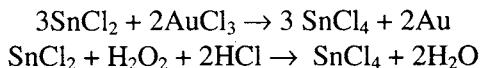


Qalay 4-xlorid davamlılığı temperaturdan asılı olan bir neçə kristalhidrat şəklində məlumdur. $SnCl_4 \cdot 8H_2O$ 19°C-də, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 19-56°C-də, $SnCl_4 \cdot 4H_2O$ 57-63°C-də, $SnCl_4 \cdot 3H_2O$ isə 64-83°C-də davamlıdır. $SnCl_4$ fəal Lyuis turşusudur.

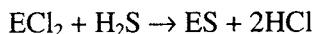
Qalayı hidrogen-halogenidlərin buxarında, qurğuşunu isə halogenlərlə birlikdə qızdırıldıqda Snhal₂ və Pbhal₂ əmələ gəlir. Bu birləşmələri onların ikivalentli oksidlərinə Hhal ilə təsir etməklə də almaq olar. Gehal₂ isə aşağıdakı reaksiya əsasında alınır:



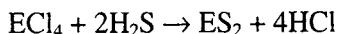
Qalay 2-xlorid qüvvətli reduksiyaedicidir:



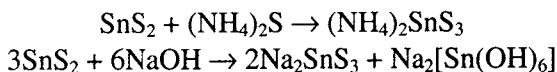
Germanium yarımqrupu elementləri kükürdlə ES, germanium və qalay isə həm də ES₂ tərkibli sulfidlər əmələ gətirir. Bundan ikivalentlər elementlərinən sintez etməklə və ya aşağıdakı tənlik üzrə alınır:



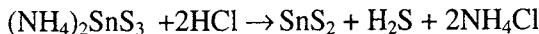
Germanium və qalayın dördvalentli xloridlərinə H₂S ilə təsir etdikdə ES₂ almaq olar:



SnS₂ qızılı-sarı rəngli maddədir. Buna bəzək qızılı da deyilir və sarı rəng kimi tətbiq olunur. SnS₂ ammonium-sulfid və ya qəlevi məhlulu ilə suda həll olan tiostannatlar əmələ gətirir:

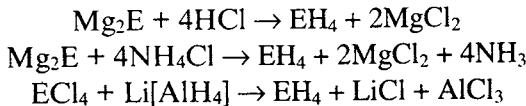


Tiostannatlara turşularla təsir etdikdə parçalanır:



Germanium yarımqrupu elementlərinin metallarla əmələ getirdikləri birləşmələrə germanidlər, stannidlər və plümbidlər deyilir və bu birləşmələrdə onlar -4 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Qalayın intermetallik birləşmələri də məlumdur: NaSn₆, NaSn₄, NaSn₃, NaSn₂, Na₄Sn₃, Na₂Sn və s.

Germanium, qalay və qurğuşunun hidrogenli birləşmələri dolayı yolla alınır:

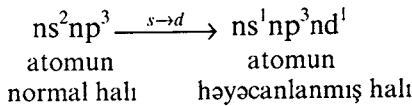


Hidrogenli birləşmələri (GeH_4 , SnH_4 , PbH_4) uyğun olaraq german, stannan və plümban adlanan davamsız və qaz halında zəhərli maddələrdir. Onların davamlılığı GeH_4 - SnH_4 - PbH_4 sırasında getdikcə azalır. Belə ki, PbH_4 əmələ gələn kimi parçalanır. Germaniumun digerman Ge_2H_6 , trigerman Ge_3H_8 , qalayın isə distannan Sn_2H_6 adlı birləşmələri də məlumdur.

Tətbiqi. Germanium təmiz halda yarımkəçiricidir. Ondan günəş batareyalarında, fotoelementlərdə, diod və triodların hazırlanmasında istifadə olunur. Qalay əsas etibarilə dəmirin korroziyadan mühafizəsinə sərf edilir. Bundan konserv qutuları hazırlanır. Saf qalay və ya onun qurğuşunla pripoy adlı ərintisi lehimləmə işlərində tətbiq olunur. Qalayın mis ilə ərintisindən heykəltəraşlıqda, qurğuşunla əmələ getirdiyi ərintidən mətbəə şriftlərinin hazırlanmasında, gümüş və qızıl ilə ərintisindən isə stomatologiyada istifadə olunur. Qurğuşun akkumulyatorlarda, izolyasiya materialı kimi, qalay və stibiumla ərintisi (60% Pb, 25% Sn, 15% Sb) isə mətbəədə tətbiq olunur. Qurğuşunun 60% Pb, 20% Sn və 20% Sb tərkibli ərintisindən maşın hissələri hazırlanır.

2.13. V A qrup elementləri

Dövri sistemin V A qrupuna azot, fosfor, arsen, stibium və bismut p-elementləri daxildir. Atomlarının xarici elektron təbəqəsində beş valent elektronu yerləşir (ns^2np^3). Normal vəziyyətdə üç valentli, həyəcanlandıqda isə $s \rightarrow d$ keçidi nəticəsində beşvalentli olur:



Azotun d-yarimsəviyyəsi olmadığından müstəsnalıq təşkil edir. O, qrupun digər nümayəndələrindən fərqli olaraq $-1, +1, +2$ və $+4$ oksidləşmə dərəcəsi də göstərir.

V A qrupu elementlərinin bəzi xassələri 2.6-ci cədvəldə verilmişdir.

V A qrupu elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri		N	P	As	Sb	Bi
Valent elektronları		$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Nisbi atom kütləsi		14,007	30,97	74,92	121,75	208,98
Atom radiusu, nm		0,071	0,13	0,148	0,161	0,182
İon radiusu, nm	E^{-3} E^{+5}	0,148 0,015	0,186 0,035	0,191 0,047	0,208 0,062	0,213 0,074
İonlaşma enerjisi, eV	I_1 I_2 I_3 I_4 I_5	14,54 29,60 47,43 77,50 97,90	10,98 19,72 30,15 51,40 65,00	9,81 18,63 28,34 50,10 62,60	8,64 16,50 25,30 44,10 56,00	7,29 16,17 25,56 45,30 56,00
Nisbi elektromənfilik		3,07	2,2	2,1	1,8	1,7
Sixlığı, q/sm ³		1,026 (maye)	1,83 (ağ)	5,7	6,69	9,8
Ərimə temperaturu, °C		-210,0	44,1 (ağ)	817 (36atm)	630,5	271,3
Qaynama Temperaturu, °C		-196	257	610	1634	1550

V A qrup elementlərinin elektromənfilisi N – P – As – Sb λ Bi sırasında azalır. Odur ki, göstərilən istiqamətdə elementlərin qeyri-metallıq xassələri zəifləyir. Belə ki, azot və fosfor tipik qeyri-metal olduğu halda, arsendə bu xassə nisbətən zəifləyir, stibiumda hər iki xassə demək olar ki, eyni dərəcədə müşahidə edilir, bismut isə özünü metal kimi aparır. Odur ki, bismutun üçvalentli birləşmələri daha xarakterikdir.

2.14. Azot

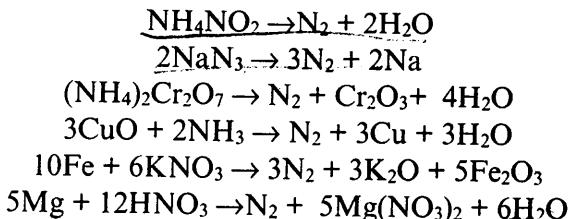
Azot ilk dəfə 1772-ci ildə ingilis alimi D. Rezerford tərəfindən kəşf edilmiş və həmin ildə Q. Kavendiş, K. Seyele və A. Lavuazye tərəfindən havadan sərbəst halda alınmışdır. Elementə verilən azot adı həyat üçün yararsız mənasını verən yunan sözündən ("azos")

götürülmüşdür. Azot latinca nitrogenium adlanır ki, bu da şora əmələ gətirən deməkdir.

Təbiətdə tapılması. Azot təbiətdə həm sərbəst, həm də birləşmə şəklində tapılır. O, yer qabığının kütlə ilə 0,04%-ni, atmosferin isə həcm ilə 78,05%-ni, kütlə ilə 75,6%-ni təşkil edir. Təbii azot iki davamlı izotopdan $^{14}_N$ (99,635%) və $^{15}_N$ (0,365%) ibarətdir. Təbiətdə hindistan şorası KNO_3 , cili şorası $NaNO_3$ və norveç şorası $Ca(NO_3)_2$ şəklində rast gelir. O, bitki və canlı orqanizmlərin tərkibində, az miqdarda isə neftdə və daş kömürdə olur.

Alınması. Azotu sənayedə havadan alırlar. Maye havanı fraksiyalı distillə etdikdə $-196^{\circ}C$ -də azot havanın başqa komponentlərindən ayrılır.

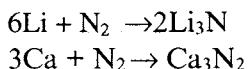
Laboratoriyyada azotu ammonium-nitrit, natrium-azid və ammonium-bixromatin termiki parçalanmasından almaq olur. Bundan başqa, közərmış mis 2-oksidə ammonyakla, dəmirə kalium-nitratla və maqneziuma duru nitrat turşusu ilə təsir etdikdə də azot ayrılır:



Xassələri. Azot rəngsiz, iysiz, dadsız və havadan yüngül qazdır, ərimə temperaturu $-210^{\circ}C$, qaynama temperaturu $-196^{\circ}C$ -dir, su-da pis həll olur ($20^{\circ}C$ -də 100 həcm suda 1,54 həcm azot həll olur). Azot molekulu ikiatomludur. Onun molekulunda ($N≡N$) bir σ - və iki π - rabitə vardır, $d_{NN}=0,1095$ nm, molekulda üçqat rabitənin varlığı ilə əlaqədar olaraq o, ikiatomlu molekullardan ən davamlısıdır. Odur ki, dissosiasiya enerjisi olduqca böyükdür. Hətta $3000^{\circ}C$ -də onun dissosiasiya dərəcəsi cəmi 0,1%, $5000^{\circ}C$ -də isə 26% təşkil edir.



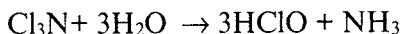
Azot kimyəvi cəhətdən passiyidir, adı şəraitdə ancaq litiumla reaksiyaya daxil olur. Azotun metallarla əmələ gətirdiyi birləşmələr nitridlər adlanır. Nitridlərdə azotun oksidləşmə dərəcəsi -3-dür:



IIA qrup elementlərindən maqnezium havanın azotu ilə daha asan birləşir. Məsələn, mis tora bükülmüş maqnezium tozunu havada yandırıldıqda iki təbəqə əmələ gəlir. Bunlardan birincisi oksid-dən, ikincisi isə sarı rəngli nitriddən ibarət olur. Azot qeyri-metallarla da nitridlər əmələ gətirir: BN, H₃N və s. Nitridlərin xassələri qruplar və dövrlər üzrə qanunauygún dəyişir. Məsələn, kiçik dövr-lərdə onların əsasi xassələri tədricən turşu xassələrinə çevrilir:

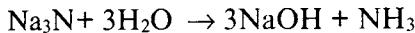


Halogenli nitridlərdən sərbəst halda yalnız Cl₃N alınmışdır. Onun su ilə reaksiyası aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Nitridlər kimyəvi rabitənin təbiətinə görə aşağıdakı qruplara bölnünür.

1. Duzabənzər nitridlər. Bu nitridlər qələvi və qələvi-torpaq metalların əmələ gətirdikləri ion rabitəli birləşmələrdir. Onlar 300°C-dən yüksək temperaturdə parçalanan kristal maddələrdir. İon rabitəli nitridlər asanlıqla hidroliz olunur:

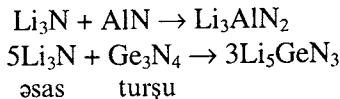


2. Kovalent və ion-kovalent nitridlər. Bunlar p-elementlərin əmələ gətirdikləri nitridlərdir. Bu tip nitridlər suya və turşulara qarşı davamlı olur. BN, AlN, Si₃N₄ və Ge₃N₄ kimi nitridlər yüksək ərimə temperaturuna (2000-3000°C) malik olan polimer maddələrdir.

3. Metalabənzər nitridlər. Bu nitridlər azotun d- və f- elementlər əmələ gətirdikləri birləşmələrdir. Metalabənzər nitridlərdə

azotla metal arasındaki rabitə azotun p-elektronları ilə metalin boş d-orbitalıları hesabına yaranır. Onlar dəyişkən tərkibli olmaqla metalabənzər karbidlərə oxşayır. Bunlardan MeN (TiN, VN, CrN) və Me₂N (Nb₂N, Cr₂N, Mo₂N) tipli nitridlər hava, su, turşu və qələvilərin təsirinə qarşı davamlı birləşmələrdir.

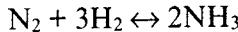
Əsasi və turşu xassəli nitridlər reaksiyaya daxil olaraq qarışq nitridlər əmələ gətirir:



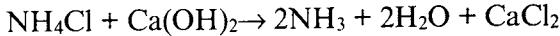
4f- və 5 f- keçid elementlərin nitridləri daha geniş tətbiq olunur. Bəzi nitridlər, məsələn, NbN çox aşağı temperaturda ifrat keçiriciliyə malik olur. Belə nitridlərdən kəskin dəyişən temperaturda işləyən kontaktlar hazırlanır.

Kovalent rabitə hesabına əmələ gələn nitridlərdən biri ammonyakdır. O rəngsiz, kəskin iyii qazdır, -33°C-də mayeləşir, -78°C-də bərkiyir, suda yaxşı həll olur (20°C-də 1 həcm suda 700 həcm ammonyak həll olur).

Ammonyak sənayedə F.Qaber üsulu ilə elementlərindən sintez etməklə alınır. Prosesdə katalizator kimi istifadə olunan dəmir qırıntılarının fəallığını artırmaq üçün ona az miqdarda (~3%) Al₂O₃+ K₂O qarışığı əlavə edilir. Proses 400-600°C-də və 100-1000 atm. təzyiqdə aparılır. Bu halda ammonyakin çıxımı 85-90%-ə çatır. Reaksiyaya daxil olmayan azot-hidrogen qarışığı yenidən proses qaytarılır:

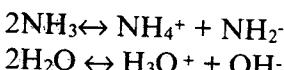


Laboratoriyyada ammonyakı ammonium-xloridlə sönmüş əhəngin qarışığını qızdırmaqla alırlar:

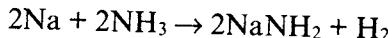


Ammonyak molekulu üçbucaqlı piramida quruluşuna malikdir (şəkil 2.8).

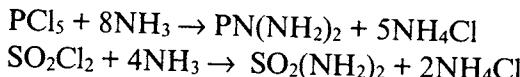
Ammonyak polyar ($\mu=0,49 \cdot 10^{-29}$ K \cdot m) molekul olmaqla bəzi kimyəvi xassələrinə görə suya oxşayır. Məsələn, maye ammonyak və suda hidrogen rabitesi hesabına uyğun olaraq ammonium və hidroksonium ionu əmələ gəlir:



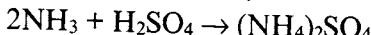
Maye ammonyaka fəal metallarla təsir etdikdə, suda olduğu kimi, hidrogen ayrılır:



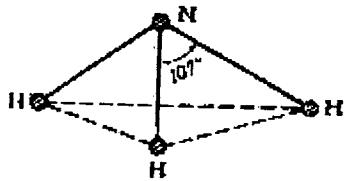
Bu reaksiya üzrə laboratoriyada natrium-amid alınır. Asan hidroliz olunan maddələr maye ammonyakla ammonilizə (ammonyakla parçalanmaya) uğrayır:



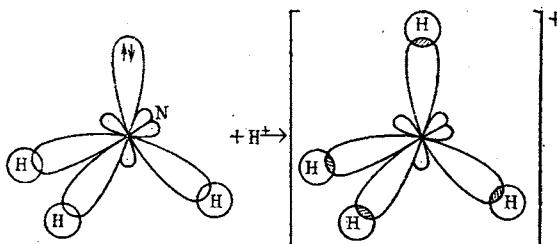
Ammonyak birləşmə, əvəzətmə və oksidləşmə reaksiyalarına daxil olur. Bunlardan birləşmə reaksiyaları daha xarakterikdir. O, bəzi duzlarla kristalammiakatlar $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$, su ilə ammonium-hidroksid (naşatır spirti) və turşularla müvafiq duzlar əmələ gətirir:



Ammonium duzlarında azot kompleks əmələgətirici, dörd atom hidrogenlər isə liqandlardır və onlar birlikdə kompleksin daxili sferasını təşkil edir (Şəkil 2.9).

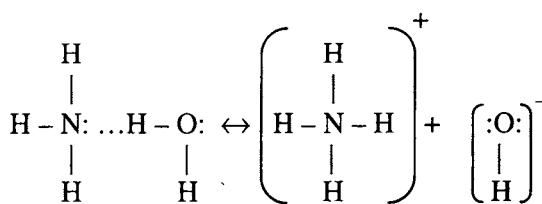


Şəkil 2.8. Ammonyak molekulunun quruluşu

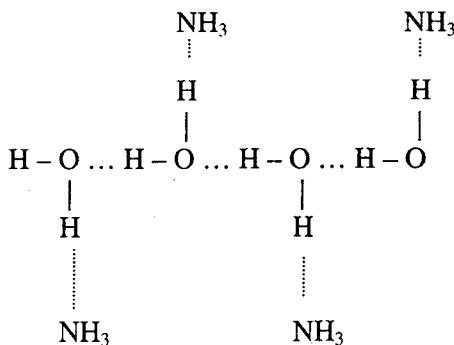


Şəkil 2.9. Ammonium ionunun əmələ gəlməsi

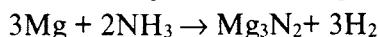
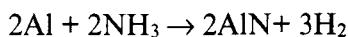
Ammonyak suya nisbətən güclü donor olduğundan məhlulda ionlaşma gedir:



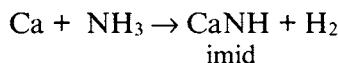
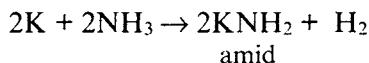
Ammonyak suda həll olduqda molekullar arasında yaranan hidrogen rabitəsi hesabına üçölçülü quruluş əmələ gəlir:



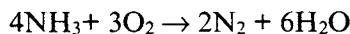
Yüksək temperaturda ammonyakin hidrogen atomları metalla əvəz olunur:



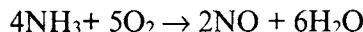
Hidrogen atomları metalla tam əvəz edilmədikdə amidlər və imidlər alınır:



Ammonyak oksidləşmə reaksiyalarına da daxil olur. O, oksigendə yandıqda azot əmələ gəlir:



750-900°C-də və platin katalizatorunun iştirakı ilə ammonyak azot-monooksidə qədər oksidləşir (Ostvald üsulu):



İstehsal olunan ammonyakin əsas hissəsi nitrat turşusunun alınmasına sərf edilir. O, tibbdə, kənd təsərrüfatında, elmi-tədqiqat işlərində və s. məqsədlər üçün tətbiq olunur.

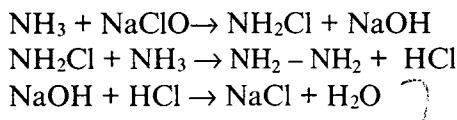
[Azotun hidrogenlə əmələ gətirdiyi digər birləşmələri hidrazin N_2H_4 və azid turşusudur HN_3 .]

Azot hidrogenlə peroksidlərə oxşar birləşmələr-pernitridlər əmələ gətirir. Bunlara azotun molekulundakı ($\text{N}\equiv\text{N}$) rabitələrin ardıcıl olaraq qırılması nəticəsində əmələ gələn radikalların ($-\text{N} = \text{N}-$, $=\text{N} - \text{N}=$) törəmələri kimi baxmaq olar. [Hidrazin pernitridlərin ən sadə nümayəndəsidir.]

Hidrazin XX əsrin əvvəllərində Raşik üsulu ilə alınmışdır. Bu üsulla hidrazin almaq üçün natrium-hipoxloritə ammonyakla təsir edilir:

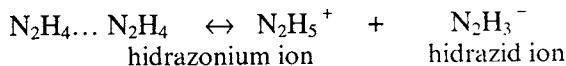


Reaksiyanın gedişi belə izah edilir:



Hidrazin 114°C -də qaynayan, ammonyaka oxşar iyi, zəhərli, partlayıcı mayedir, satışda hidrat $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ şəklində olur, polyan ($\mu=0.62 \cdot 10^{-29} \text{ Kl} \cdot \text{m}$) maddədir.

Hidrazin hidrogen rabitəsi hesabına hidrazonium və hidrazid ionları əmələ gətirir:



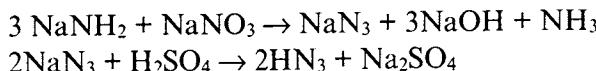
Hidrazin qüvvətli reduksiyaedicidir. Onun bu xassəsinə aşağıdakı misalı göstərmək olar:



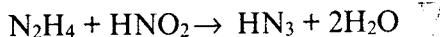
Hidrazin yandıqda çoxlu istilik ayrılır:



Azid turşusunu almaq üçün əvvəlcə NaNH_2 ilə NaNO_3 qarışığı 175-180°C-də qızdırılır və alınan natrium-azidə H_2SO_4 ilə təsir edilir:



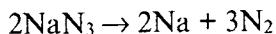
Azid turşusunu hidrazinə nitrit turşusu ilə təsir etməklə də almaq olar:



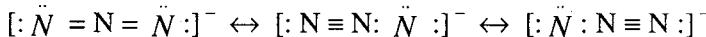
Azid turşusu 37°C -də qaynayan mayedir, suda zəif dissosiasiya edir:



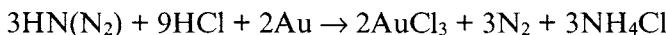
Qələvi metalların azidləri (litium-aziddən başqa) digər azidlərdən fərqli olaraq partlayıcı deyil və onları 300°C -yə qədər qızdırıqda parçalanır:



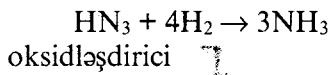
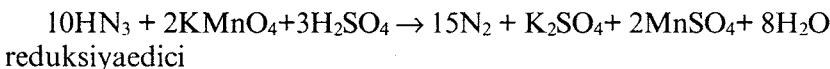
Azid-ion N_3^- xassələrinə görə halogenid ionunu xatırladır. O, xətti quruluşlu simmetrik iondur. Valent rabitə metoduna görə azid ionuna üç cür qurulus uyğun gəlir:



HN_3^+ HCl qarışığı kimyəvi reaksiyalarda özünü zərhəl kimi aparır:



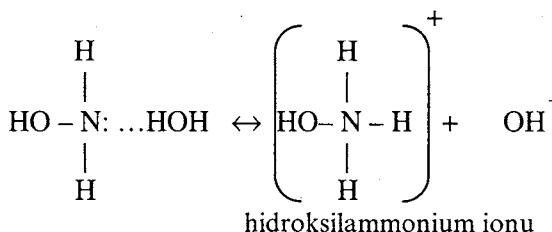
[Azid turşusu həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedicidir:



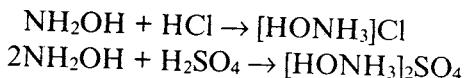
Ammonyakın digər törəmələrindən biri də hidroksilaminidir. Ona ammonyak molekulunda bir hidrogen atomunun hidroksil grupu ilə əvəzolunma məhsulu kimi baxmaq olar. Bu birləşmədə azotun oksidləşmə dərəcəsi -1-dir. Hidroksilamin -33°C -də əriyən, $56,5^\circ\text{C}$ -də qaynayan ağ rəngli krsistal maddədir. O, nitrat turşusunun atomar hidrogenlə reduksiyasından alınır:



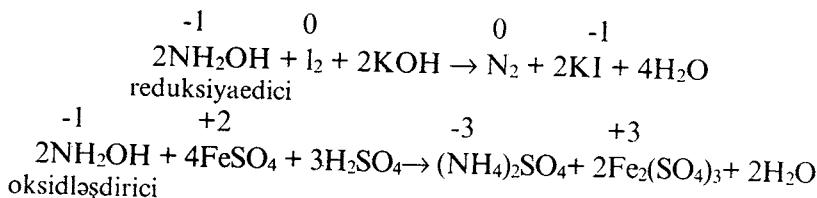
Hidroksilamin hidrazin kimi zəif əsasi ($K=2 \cdot 10^{-9}$) xassəli birləşmədir:



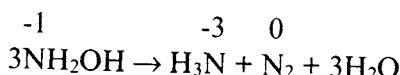
Hidroksilamin mineral turşularla suda yaxşı həll olan hidrosilammonium duzları əmələ gətirir:



Hidrosilamin əsasi mühitdə reduksiyadıcı, turş mühitdə isə oksidləşdiricidir:



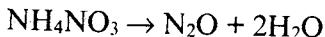
Hər iki xassəyə malik olduğu üçün NH_2OH disproporsiya reaksiyasına daxil olur:



Hidroksilamin kompleks birləşmələrdə kompleksin tərkibinə liqand kimi daxil olur: $[Co(NH_2OH)_6]Cl_3$

Azot oksigenlə N₂O, NO, N₂O₃, NO₂ (N₂O₄) və N₂O₅ tərkibli oksidlər əmələ gətirir.

Diazot-monooksid N_2O xoş iyi, şirintəhər, suda az həll olan rəngsiz qazdır, -88°C -də qaynayır, -91°C -də donur, ammonium-nitratı 250°C -də qızdırıqda alınır:



Diazot-monooksid adı temperaturda qeyri-fəaldır, 700°C -də azota və oksigenə parçalanır, molekulu xətti quruluşludur:



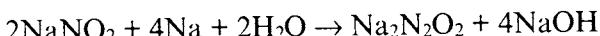
Diazot-monooksid ilə tənəffüs etdikdə sərxaşluq əlamətləri müşahidə edildiyindən ona «şənləndirici qaz» deyilir. Organizmdə

ağrıya karşı hissiyyatı azaltlığı üçün onun oksigenlə qarışığından ($80\% N_2O$, $20\% O_2$) cərrahiyədə narkoz kimi istifadə olunur.

Qızdırıldıqda azota və oksigenə parçalandığı üçün alovla yanın karbon, fosfor və kükürd N_2O mühitində sönmür. Diazot-monooksidin hidrogenlə və ya ammonyakla qarışığı yüksək temperaturda partlayış verir. N_2O turşu anhidridi deyil. Bununla belə hiponitrit turşusunun $H_2N_2O_2$ suda məhlulunu qızdırıldıqda N_2O əmələ gəlir:

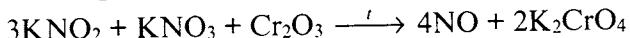
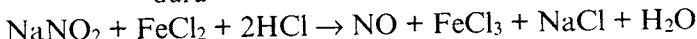
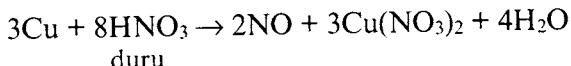


Natrium-nitrit məhluluna natrium amalqaması ilə təsir etdikdə hiponitrit turşusunun natrium duzu alınır:



Gümüş-hiponitrit hidrogen-xloridin efirdə məhlulu ilə təsir etdikdə hiponitrit turşusunun davamsız kristalları əmələ gəlir.

Azot-monooksid NO rəngsiz, çətin mayeləşən, suda az həll olan ($0^{\circ}C$ -də 1 həcm suda $0,07\text{ həcm}$ NO həll olur) qazdır, havada dərhal oksidləşərək NO_2 əmələ gətirdiyi üçün iyi müəyyən deyil, $-151,7^{\circ}C$ -də qaynayır, $-163,7^{\circ}C$ -də donur. Onu laboratoriyyada aşağıdakı reaksiyalarla almaq olar:



Sənayedə azot-monooksidi ammonyakin katalitik oksidləşməsindən alırlar. Onu yüksək temperaturda ($3000-4000^{\circ}C$) elementlərindən sintez etməklə də almaq olar:



Azot-monooksid molekulunda qoşalaşmamış elektron, molekulun energetik cəhətdən əlverişli olmayan rabitədağıdıcı orbitallında yerləşdiyi üçün NO molekulundakı rabitə davamlı deyil. Odur ki, onun molekullarının assosiasiya etmək meyli zəifdir.

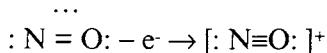
Müəyyən edilmişdir ki, NO molekulları yalnız bərk halda davam-sız diamaqnit xassəli dimerdən N_2O_2 ibarət olur.

Azot-monooksidin quruluşu bir-birinə keçə bilən bir neçə formada göstərilə bilər:

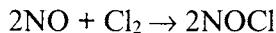


Molekulun göstərilən şəkildə quruluşu onun dipol momenti ($\mu = 0,02 \cdot 10^{-29}$ Kl·m) ilə yaxşı izah olunur.

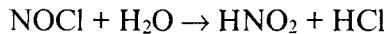
Azot-monooksid qoşalaşmamış elektronunu itirdikdə nitrozil (nitrozonium) ionuna NO^+ çevrilir:



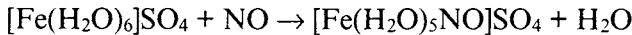
Azot-monooksid molekulundan fərqli olaraq NO^+ ionu para-maqnit xassəli deyil. Nitrozil ionunun törəmələrindən, onun halogenidlərini göstərmək olar. Bunlar azot-monooksidin halogenlə oksidləşməsindən alınır:



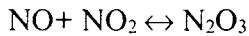
NOCl nitrit turşusunun xloranhidridididir:



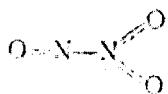
Analitik kimyada azot-monooksid FeSO_4 məhlulu ilə qonur rəngli kompleks əmələ gətirməsinə görə vəsfi olaraq təyin edilir:



Diazot-trioksid N_2O_3 aşağı temperaturda mövcud olan tünd göy rəngli mayedir, -102°C -də kristallaşır və rəngi açıqlaşır. Diazot-trioksidi NO və NO_2 qarışığını soyutmaqla alırlar:



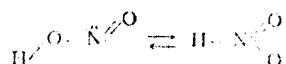
Diazot -trioksid belə quruluşa malikdir:



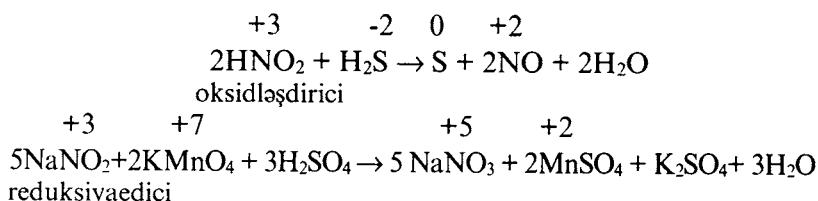
Diazot -trioksid nitrit turşusunun anhidrididir:



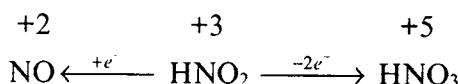
Nitrit turşusu ancaq məhlulda məlum olan zəif turşudur ($K = 4 \cdot 10^{-4}$). O, iki tautomer formada olur:



Nitrit turşusu və onun duzları (nitritlər) həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici xassə daşıyır:



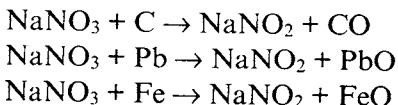
Nitrit turşusunun və nitritlərin göstərilən xassələri onun bir elektron alıb reduksiya olunmasına və iki elektron verib oksidləşməsinə əsaslanır:



Odur ki, nitrit turşusu disproporsiya reaksiyasına daxil olur:

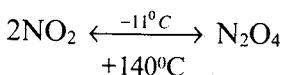


Qələvi metalların nitritlərini almaq üçün nitratları kömür, qurğuşun, dəmir kimi reduksiyaedicilərlə birlikdə qızdırırlar:

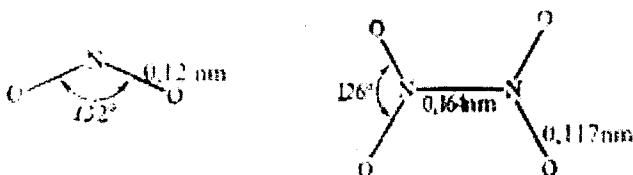


Bu üsulla ağır metalların nitritlerini almaq olmur, çünki, məsələn, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 220°C -də, AgNO_3 140°C -də, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ isə 75°C -də parçalanır.

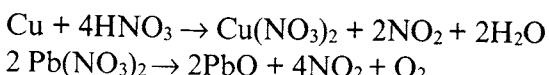
Azot-dioksid qırmızı-qonur rəngli, suda yaxşı həll olan zəhərli qazdır, ərimə temperaturu -11°C , qaynama temperaturu isə 22°C dir, molekulundakı elektronların sayı tək (17) olduğundan NO_2 paramaqnit xassəlidir və buna görə də dimerleşməyə meyl göstərir:



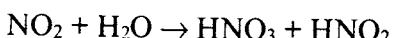
N_2O_4 rəngsiz, diamaqnit xassəli kristal maddədir. NO_2 və N_2O_4 molekülləri aşağıdakı quruluşa malikdir:



Laboratoriyyada azot-dioksidi misə qatı nitrat turşusu ilə təsir etməklə və ya qurğuşun 2-nitratı termiki parçalamaqla alırlar:



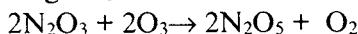
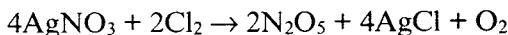
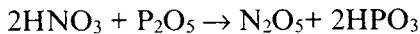
Azot-dioksidə su ilə təsir etdikdə nitrit və nitrat turşularının qarışığı əmələ gelir. Odur ki, azot-dioksidə hər iki turşunun anhidridi kimi baxmaq olar:



Reaksiyanı temperatur şəraitində apardıqda nitrit turşusunun disproporsiyası nəticəsində ancaq nitrat turşusu alınır. Azot-dioksidə qələvərlə təsir etdikdə isə hər iki turşunun duzu əmələ gelir:



Diazot -pentaoksid N_2O_5 rəngsiz, suda həll olan kristal maddədir, 30°C -də əriyir, $45,5^\circ\text{C}$ -də isə qaynayır. Aşağıdakı tənliklər üzrə alınır:



Adı şəraitdə diazot-pentaoksid tədricən azot-dioksidə və oksigenə parçalanır, qızdırıldıqda isə parçalanma partlayışla gedir. Onun molekulu aşağıdakı quruluşa malikdir:

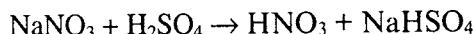


Azotun +5 oksidləşmə dərəcəsi göstərdiyi birləşmələrə (N_2O_5 , HNO_3 və duzları) onun dördvalentli ionunun (N^+) törəmələri kimi baxmaq olar:

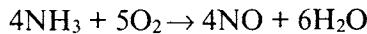
N ⁺ ionunun hibridləşmə xarakteri	Fəza quruluşu	Birləşmələri
sp ²	üçbucaq	NO_3^- + 5
sp	xətti	NN_2^-

Diazot -pentaoksid suda həll olduqda nitrat turşusu əmələ gəlir

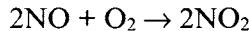
Nitrat turşusu laboratoriyyada nitratlara qatı sulfat turşusu ilə təsir etməklə alınır:



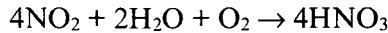
Sənayedə ammonyakin katalitik oksidləşməsindən alınır. Əvvəlcə, NH_3 platin katalizatoru iştirakı ilə azot -monooksidə oksidləşdirilir:



Azot-monooksid havanın oksigeni ilə azot-dioksidə çevrilir:



Azot-dioksid suda həll edilərək oksidləşdirilir:



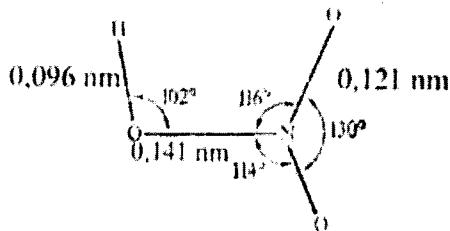
Əmələ gələn turşu 50% -li olur. Qatı (98%-li) turşunu 50%-li nitrat turşusunu su uducu maddə olan qatı H_2SO_4 iştirakı ilə distillə etməklə alırlar.

Nitrat turşusunun alınmasının digər sənaye üsulu elektrik boşalması üsuludur. Bu üsul azotun elektrik qövsündə ($2000\text{-}3000^{\circ}\text{C-də}$) oksidləşməsinə əsaslanır. Prosesin digər mərhələləri ammonyakdan nitrat turşusunun alınması üsulu kimidir.

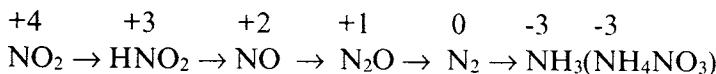
Nitrat turşusu 84°C-də qaynayan rəngsiz mayedir, $-41,6^{\circ}\text{C-də}$ bərkiyir, su ilə hər nisbətdə qarışır, qüvvətli turşudur, işığın təsiri ilə tədricən parçalanır:



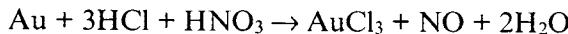
Tüstülənən nitrat turşusunda həmişə NO_2 olur. Nitrat turşusunun quruluşu aşağıdakı kimidir:



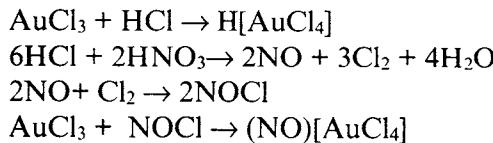
Nitrat turşusu qüvvətli oksidləşdiricidir. Odur ki, heç bir metal ondan hidrogeni çıxarmır. Turşunun qatılığından və metalin fəallığından asılı olaraq o, aşağıdakı birləşmələrə qədər reduksiya olunur:



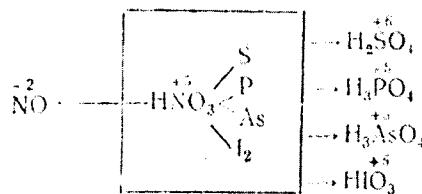
Qatı nitrat turşusu ilə qatı xlorid turşusunun 1:3 nisbətində qarışıqları zərhəl adlanır. Bu qarışqda qızıl və platin ailəsi metalları həll olur:



Reaksiya zamanı aşağıdakı proseslər də gedir:



Nitrat turşusu S, P, As, I₂ və s. qeyri-metalları müvafiq turşulara qədər oksidləşdirir, özü isə azot -monooksidə reduksiya olunur:



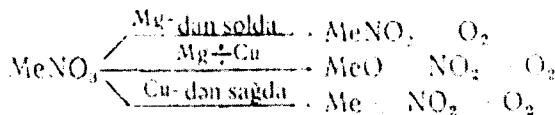
Nitrat turşusunun duzlarını qızdırıldıqda parçalanır. Nitratların parçalanması onların tərkibində olan metalların gərginlik sırasındaki yerindən asılıdır.

1.Gərginlik sırasında maqneziuma qədər yerləşən metalların nitratları parçalandıqda nitritlər və oksigen alınır.

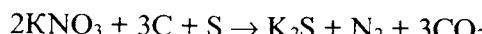
2.Maqneziumla mis arasında olan metalların nitratları parçalandıqda müvafiq oksid, azot 4-oksid və oksigen əmələ gelir.

3.Misdən sağda yerləşən metalların nitratları parçalandıqda sərbəst metal, NO₂ və O₂ alınır.

Nitratların parçalanma sxemi ümumi halda aşağıdakı kimidir:



Nitrat turşusundan gübrə istehsalında, partlayıcı maddələrin, üzvi boyaların, plastik kütlələrin alınmasında istifadə olunur. Duzlarından KNO_3 qara barıt istehsalında tətbiq edilir. Bu məqsədə 75% KNO_3 , 15% karbon və 10% kükürd qarışığının götürüldür. Reaksiya nəticəsində alınan qazların həcmi, götürülən qarışığın həcmindən 2000 dəfə çox olur.

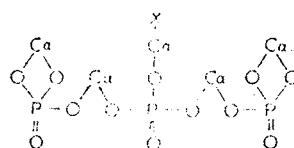


Tətbiqi. İstehsal olunan azotun əsas hissəsi ammonyakın, kalsium-sianamid və nitrat turşusunun alınmasında istifadə edilir. Qaz halında azot elmi-tədqiqat işlərində inert mühit yaratmaq və elektrik lampalarını doldurmaq üçün işlədir. Maye halında azotdan aşağı temperatur almaq üçün istifadə edilir.

2.15. Fosfor

Hamburq əlkimyaçısı H. Brandt 1669-cu ildə fəlsəfə daşı tapmaq məqsədilə sidik cövhərini havasız şəraitdə qızdırıldıqda fosforu kəşf etmişdir. Elementə verilən fosfor adı yunanca işıq daşıyan deməkdir ki, bu da onun qaranlıqda işıqlanması ilə əlaqədardır.

Təbiətdə tapılması. Fosfor yer qabığının kütlə ilə 0,04%-ni təşkil edir. Təbiətdə ən çox rast gələn mineralları fosforit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ və apatitdir. Apatit ümumi şəkildə $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3X$ ($X = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-$) formulu ilə ifadə olunur və təbiətdə flüorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, xlorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ və hidroksilapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ şəklində rast gəlir. Bu birləşmələrdə kalsium, flüorid və xlorid ionları kalsium-fosfatın kristal qəfəsinin boşluqlarında yerləşərək ona bərklik verir.

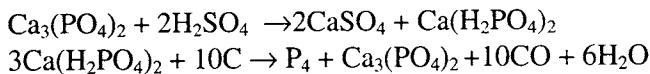


Fosforun nadir halda rast gəlinən vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ və vayellit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mineralları da məlumdur.

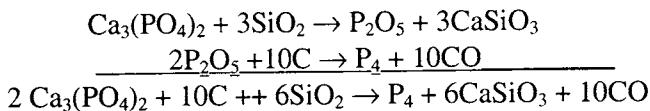
Bitki və canlı orqanizmlərin inkişafında kalium və azotla yanışı fosforun da rolü böyükdür. O, zülalların, südün, qanın, bey-

nin və sümüyün tərkibində olur. Sümükde fosfor $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ şəklindədir. Canlıların həyat fəaliyyəti fosforsuz mümkün deyil. İnsanın çökisinin 1%-ni fosfor təşkil edir. Akademik Fersman fosforu «həyat və düşüncə» elementi adlandırmışdır. Təbii fosfor bir davamlı izotopdan $^{31}_{15}\text{P}$ ibarətdir.

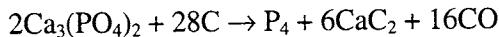
Alınması. Fosforun sümükden alınması üsulu 1771-ci ildə İsviç alimi Şeyele tərəfindən verilmişdir. Bu üsulla toz halına salınmış sümüyə H_2SO_4 ilə təsir edilir və sümüyün tərkibində olan kalsium-fosfat kalsium-dihidrofosfata çevrilir. Sonra kalsium-dihidrofosfat xüsusi sobalarda 1000°C -də narın koksla reduksiya olunur:



Hazırda fosforu almaq üçün narın əzilmiş fosforiti və ya apatiti qum və kömürlə qarışdırıb xüsusi sobalarda 1500°C -də qızdırırlar. Proses aşağıdakı mərhələlər üzrə gedir:



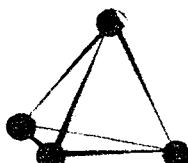
Göstərilən üsul 1806-ci ildə Völer tərəfindən təklif edilmişdir. Fosforu aşağıdakı üsulla da almaq olar:



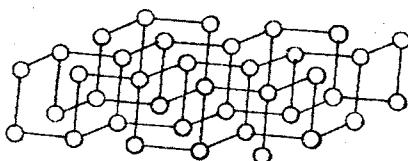
Buxar halında əmələ gələn fosfor su altında toplanır və bərkisiyir.

Xassələri. Fosforun bir neçə allotropik şəkildəyişməsi məlumdur. Bunlardan ətraflı öyrənilən ağ, qırmızı və qara fosfordur. Bu modifikasiyaların müxtəlifliyi, fosforun kristal qəfəsini təşkil edən atomlar arasındaki məsafənin müxtəlif olması ilə izah edilir. Fosforun buxarlarını su altında topladıqda ağ fosfor ($d=1,8 \text{ g/sm}^3$) əmələ gəlir. Ağ fosfor soyuq halda kövrək, 15°C -də bıçaqla kəsilə bilən, mumabənzər yumşaq, zəhərli maddədir, $44,1^{\circ}\text{C}$ -də əriyir, $280,5^{\circ}\text{C}$ -də qaynayır, karbon-disulfiddə yaxşı həll olur, buxarları sarımsaq iyi verir, havada dərhal oksidləşir və 50°C -də öz-özünə alışır, buxar halında 800°C -ə qədər dördatomlu (P_4), daha yüksək

temperaturda ikiatomlu (P_2) molekullardan ibarətdir və 2000°C -də atom halında olur. Ağ fosforun kristal qəfəsi molekul tipli olmaqla qəfəsin düyünlü nöqtələrində P_4 molekulları yerləşir (şəkil 2.10).



Şəkil 2.10 P_4 molekulu quruluşu



Şəkil 2.11 Qara fosforun quruluşu

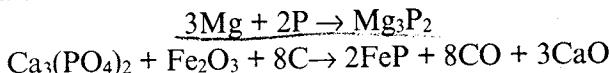
P_4 molekulunda $P - P$ rabiəsi $N - N$ rabiəsinə nisbətən zəifdir. Odur ki, ağ fosfor daha fəaldır. Ağ fosfor $280-300^{\circ}\text{C}$ -də havasız şəraitdə qızdırıldıqda qırmızı fosfora çevrilir:



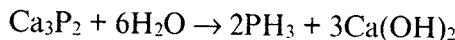
Qırmızı fosforun tərkibində az miqdarda qalan ağ fosforu ayırmak üçün onu karbon-disulfiddə həll edirlər. Qırmızı fosfor az fəaldır, zəhərli deyil, karbon-disulfiddə həll olmur, sıxlığı 2-2,4 q/sm^3 -dir, qızdırıldıqda 260°C -də yanır, adı təzyiqdə və havasız şəraitdə 600°C -də süblimə edərək buxara çevrilir, buxarlarını su altında soyutduqda ağ fosfor alınır.

Ağ fosforu 12000 atm. təzyiqi altında 200°C -də qızdırıldıqda qara fosfora çevrilir. Qara fosfor qrafitə oxşayır, əl vurdुqda yağlılıq hiss olunur, yarımkəcəricidir, 490°C -də yanır, təbəqəli quruluşa malikdir (şəkil 2.11).

Fosfor metallarla və hidrogenlə əmələ gətirdiyi birləşmələrdə -3 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Onun metallarla birləşmələrinə fosfidlər deyilir. Fosfidləri almaq üçün metali fosforla birlikdə qızdırır, yaxud metal oksidinin iştiraki ilə kalsium-fosfatı karbonla reduksiya edirlər:



s-Elementlərin fosfidləri (Li_3P , Ca_3P_2 , Mg_3P_2 və s.) ion-kovalent rabitəli duzabənzər maddələrdir və hidroliz olunur:



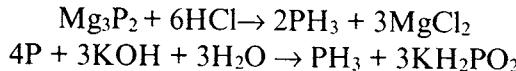
d-Elementlərin fosfidləri (Cr_3P , Cr_2P , Fe_3P , Fe_2P və s.) metal parlaqlığına malik olan, elektri ki keçirən və suda həll olmayan maddələrdir.

Fosfor hidrogenlə PH_3 , P_2H_4 və P_{12}H_6 əmələ gətirir.

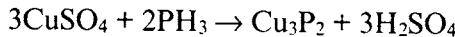
PH_3 – fosfin adlanır, rəngsiz, sarımsaq iyii, zəhərli qazdır, -133°C -də əriyir, -88°C -də qaynayır, suda həcm ilə 1:4 nisbətində həll olur, polyarlığı ($\mu=0,18 \cdot 10^{-29}$ $\text{Kl} \cdot \text{m}$) ammonyakin polyarlığına nisbətən azdır, hidrogen rabitəsi əmələ gətirmir.

P_2H_4 - difosfin adlanır, $65,2^{\circ}\text{C}$ -də qaynayan və -99°C -də əriyən mayedir, molekulunun quruluşuna görə hidrazinə oxşayır, uzun müddət saxladıqda (xüsusilə işıqdə) fosfinə və fosforun P_{12}H_6 tərkibli birləşməsinə çevrilir. P_{12}H_6 davamlı, açıq sarı rəngli toz hələndə maddədir, onu P_2H formulu ilə də göstərirlər.

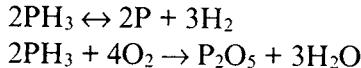
Fosforun hidrogenli birləşmələrindən ətraflı öyrənilən fosfinidir. Onu fosfidlərə turşu və ya su ilə təsir etməklə, yaxud ağ fosforu qatı kalium-hidroksid məhlulu ilə qızdırmaqla alırlar.



Reaksiya zamanı fosfinlə birlikdə difosfin də əmələ gəlir. Reaksiyadan alınan fosfini spirtdən keçirdikdə difosfin həll olaraq ayrılır. Fosfin suda dissosiasiya etmir. Buna baxmayaraq gümüş, civə, mis və s. az fəal metalların duzları ilə məhlulda mübadilə reaksiyası nəticəsində müvafiq fosfidlər əmələ gətirir. Bu xassəsinə görə fosfinə turşu tipli birləşmə kimi baxmaq olar:



Fosfin aşağı temperaturda termiki dissosasiyaya uğrayır, 150°C -də isə yanır:



Fosfin qüvvətli oksidləşdiricilərlə qarşılıqlı təsirdə olduqda reduksiyaedici xassə göstərir:



Fosfin turşularla, xüsusilə halogenli turşularla (ammonyak kimisi) duz əmələ gətirir:

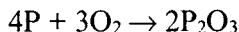


Fosfonium duzları ammonium duzlarına nisbətən davamsız olur və onlar qələvilərin təsiri ilə parçalanır:



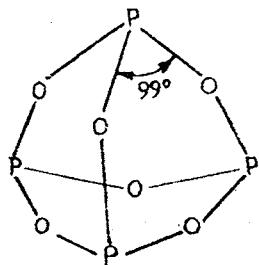
Fosfor oksigenlə üç cür birləşmə əmələ gətirir: P_2O_3 , P_2O_5 və P_2O_4 . Sonuncu oksidə P_2O_3 ilə P_2O_5 oksidlərin qarşılığı kimi baxılır, praktiki əhəmiyyəti yoxdur.

Difosfor-trioksid P_2O_3 ağ fosforu oksigen azlığı şəraitində yanğırdıqda alınır:

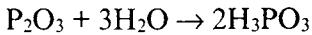


P_2O_3 mumabənzər, zəhərli, ağ rəngli kristal maddədir, $23,8^\circ\text{C}$ -də əriyir, $175,4^\circ\text{C}$ -də qaynayır, aşağı temperaturda tərkibi P_4O_6 formuluna uyğun gəlir, isti su ilə reaksiyası şiddetlə gedir və bu halda fosfit turşusundan başqa, fosfat turşusu, fosfin və sərbəst fosfor əmələ gəlir. P_4O_6 molekulu piramidal quruluşa malikdir (şəkil 2.12).

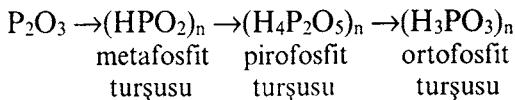
Difosfor-trioksid soyuq suda tədricən həll olaraq fosfit turşusu əmələ gətirir:



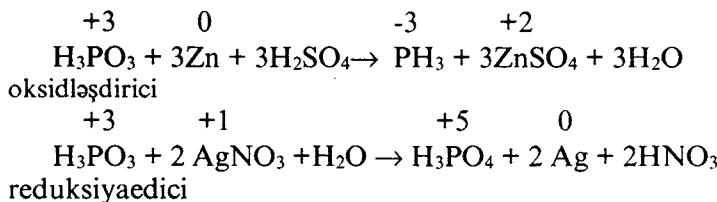
Şəkil 2.12. P_4O_6 molekulunun quruluşu



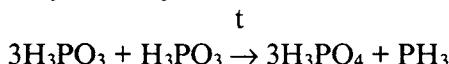
Proses bir neçə mərhələdə gedir və nəticədə fosforun polimer turşuları alınır:



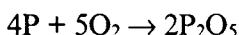
Fosfit turşusu suda asan həll olan rəngsiz kristal maddədir. Tərkibində üç hidrogen atomunun olmasına baxmayaraq iki əsaslı turşudur ($k_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 2,6 \cdot 10^{-7}$). O, həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedicidir:



Oksidləşdirici və reduksiyaedici xassə daşıdığı üçün fosfit turşusu disproporsiya reaksiyasına daxil olur:

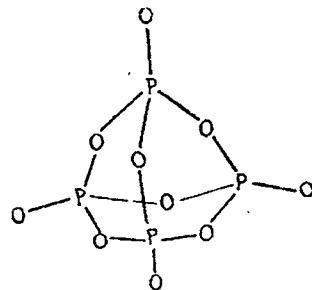
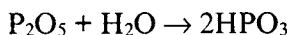


Difosfor-pentaoksid P_2O_5 fosfor oksigendə yandırıldıqda alınır:



Difosfor -pentaoksid ağ rəngli, qarabənzər və olduqca hiqroskopik toz halında maddədir, bundan su ayırıcı maddə kimi istifadə olunur, nəm havada şirəyəbənzər maye şəklində metafosfat turşusuna çevrilir, buxar halında P_4O_{10} formuluna uyğun gelir (şəkil 2.13).

Difosfor-pentaoksid soyuq suda həll etdikdə metafosfat turşusu alınır:

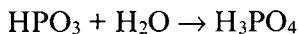


Şəkil 2.13. P_4O_{10} molekulunun quruluşu

Metafosfat turşusu zəhərli, şüşəyəbənzər, suda həll olan kütlədir. Tədricən polimerləşdiyi üçün onu $(\text{HPO}_3)_x$ ($x = 3 \div 8$) formulu ilə göstərmək daha doğrudur. Metafosfat turşusu zülalları laxtalasdırır ki, bu da onun polimer xarakterli olduğunu göstərir. $x=6$

olduqda heksametafosfat turşusu adlanır, duzlarından $(NaPO_3)_6$ suyun codluğunu aradan qaldırmaq üçün tətbiq edilir.

Metafosfat turşusunun məhlulunu qaynatdıqda ortofosfat turşusuna çevirilir:

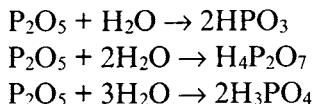


Ortofosfat turşusunu $215^{\circ}C$ -də qızdırıldıqda pirofosfat (difosfat) turşusu əmələ gəlir:



Pirofosfat turşusunun dördəsəslı ($k_1 = 3 \cdot 10^{-2}$, $k_2 = 4 \cdot 10^{-3}$, $k_3 = 2 \cdot 10^{-7}$, $k_4 = 5 \cdot 10^{-10}$) olmasına baxmayaraq iki cür duz əmələ gətirir, iki-əvəzli turş və normal duz ($Na_2H_2P_2O_7$, $Na_4P_2O_7$).

Ortofosfat turşusunu $300-350^{\circ}C$ -dək qızdırıldıqda yenidən metafosfat turşusu alınır. Beləliklə, fosforun turşularına temperaturdan və suyun miqdarından asılı olaraq fosfat anhidridinin su ilə birləşməsi məhsulları kimi baxmaq olar:

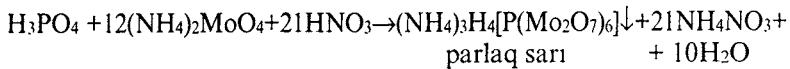


Bu turşular əslində polimer formada olur:

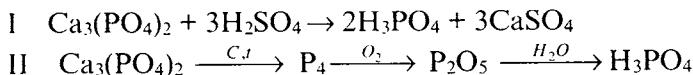


Göstərilən turşuları vəsfİ təyin etmək üçün onlara $AgNO_3$ məhlulu əlavə edilir. Metafosfat turşusu olduqda ağ çöküntü $AgPO_3$ əmələ gəlir. Metafosfat turşusu həm də zülalları çökdürür. Pirofosfat turşusu $AgNO_3$ ilə ağ çöküntü $Ag_4P_2O_7$ verir, lakin o, zülalları çökdürmür. Ortofosfat turşusunun gümüş duzu Ag_3PO_4 sarı rəngli çöküntüdür.

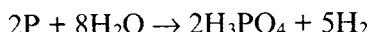
Analitik kimyada PO_4^{3-} ionunun vəsfİ təyini aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır:



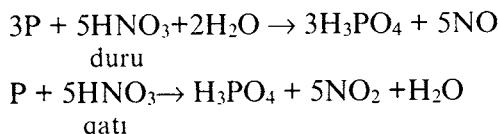
Nəzərdən keçirilən turşulardan praktiki əhəmiyyəti olan ortofosfat turşusudur. Onu sənayedə iki üsulla alırlar:



Göstərilən üsullarla alınan turşunun qatılığı 85-88% olur və təmiz olmadığından texniki məqsədlər üçün işlədirilir. Fosfat turşusunu təmiz halda almaq üçün fosfordan istifadə olunur. Fosfora 500°C-də su buxarı ilə təsir etdikdə fosfat turşusu alınır və hidrogen ayrılır:

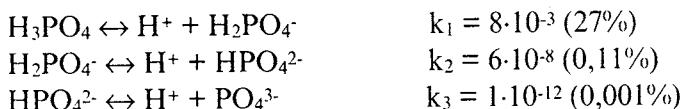


Laboratoriyada fosfat turşusunu ağ və ya qırmızı fosfora nitrat turşusu ilə təsir etməklə alırlar:

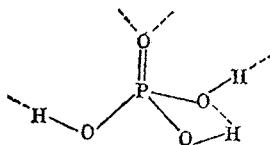


Fosfat turşusu suda həll olan, hiqroskopik, ağ rəngli kristal maddədir, 42,3°C-də əriyir, satışda 85%-li məhlul şəklində olur, yüksək temperaturda bir sıra metallarla reaksiyada oksidləşdirici xassə göstərir. Fosfat turşusu susuz halda olduqca fəaldır və 100°C-də hətta qızıl və platinlə reaksiyaya daxil olur. Təmiz halda tibbdə dərmanların istehsalında və yeyti sənayesində işlədirilir. Texniki fosfat turşusu əsasən gübrə istehsalında və boyaqçılıqda tətbiq olunur.

Fosfat turşusu üçəsaslı turşudur. Suda pilləli dissosiasiya edir:

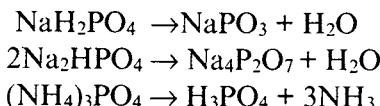


Bərk və maye halda molekulları arasında hidrogen rabitəsi yaranır:

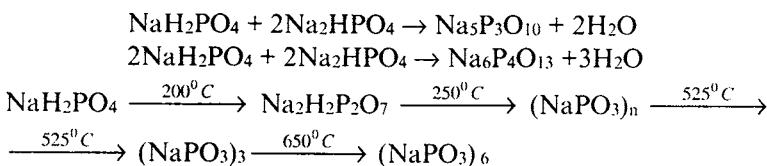


Fosfat turşusunun normal duzlarına fosfatlar, turş duzlarına isə hidrofosfatlar deyilir. O, üç cür duz əmələ gətirir, birəvəzli (bırılı) fosfatlar və ya dihidrofosfatlar – NaH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, ikiəvəzli (ikili) fosfatlar və ya hidrofosfatlar – Na_2HPO_4 , CaHPO_4 , üçəvəzli (üçlü) fosfatlar – Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Normal və turş duzlardan suda həll olan qələvi metalların və ammonium duzlarıdır.

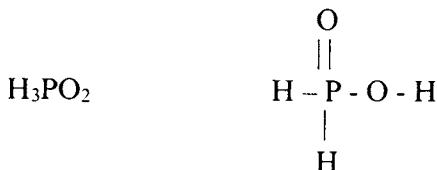
Fosfat turşusunun duzlarını almaq üçün fosfat anhidridinə qələvilərlə və ya əsasi oksidlərlə təsir edirlər. Bu duzları közərt-dikdə, duzun tərkibindən asılı olaraq müxtəlif çevrilmələr baş verir, bирəvəzli duzlar metafosfat turşusunun, ikiəvəzli duzlar isə pirofosfat turşusunun duzlarına çevrilir. Üçəvəzli duzlarından yalnız ammonium-fosfat dəyişir:



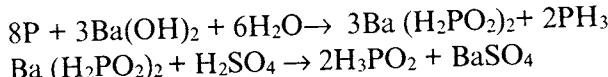
Hidrofosfatları qızdırıldıqda polifosfatlar da əmələ gəlir:



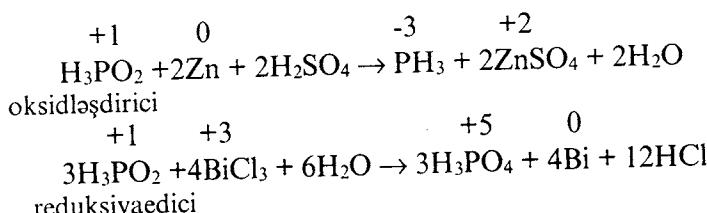
Fosforun turşularından biri də hipofosfit turşusudur:



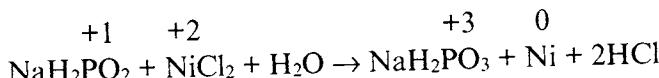
Hipofosfit turşusu suda həll olan, $26,5^{\circ}\text{C}$ -də əriyən ağ kristal maddədir. Tərkibində üç hidrogen atomunun olmasına baxmaya-raq birəsəslü turşudur ($K = 7,9 \cdot 10^{-2}$). Onun anhidridi olmadığın-dan dolayı yolla alınır və reaksiya iki mərhələdə gedir, əvvəlcə ağ fosfora 50%-li qələvi məhlulu ilə təsir edilir. Əmələ gələn hipofos- fitə sulfat turşusu ilə təsir etdikdə H_3PO_2 alınır:



Hipofosfit turşusu həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici xassə daşıyır:

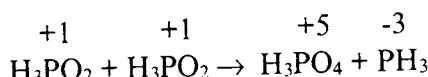


Hipofosfit turşusunun natrium duzu da qüvvətli reduksiyaedici- dir:

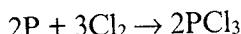


Bu reaksiyadan texnikada elektrik cərəyanı tətbiq etmədən me-talın nikellənməsində istifadə olunur.

Hipofosfit turşusunun disproportsiya reaksiyası temperatur şə- raitində gedir:



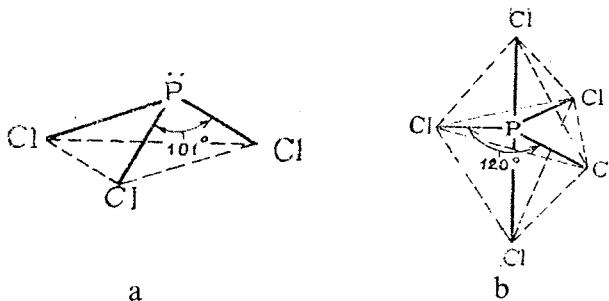
Fosforu qızdırıldıqda halogenlərlə birləşir. Bunlardan praktiki əhəmiyyət daşıyan PCl_3 və PCl_5 tərkibli halogenidlərdir. Fosfor-tri-xlorid havada tüstülənən rəngsiz mayedir, -90°C -də əriyir, 75°C -də qaynayır, qızdırılmış ($\sim 70^{\circ}\text{C}$ -də) fosfora xlorla təsir etdikdə almaq olar:



Reaksiyanı nisbətən yüksək temperaturda apardıqda fosfor-pentaxlorid əmələ gəlir:

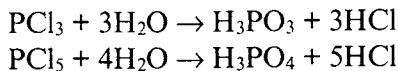


Fosfor-pentaxlorid sarımtıl rəngli kristal maddədir, 159°C -də əriyir (süblimə edir), 300°C -də fosfor-trixloridə və xlora parçalanır. Fosfor-trixlorid və fosfor-pentaxloridin quruluşu 2.14-ci şəkildə verilir:

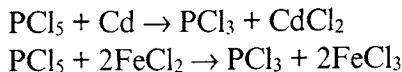


Şəkil 2.14. Fosfor-trixlorid (a) və fosfor-pentaxlorid (b) molekullarının quruluşu

Fosforun xlorldları asanlıqla hidroliz olunur:



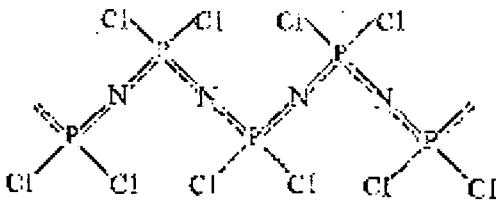
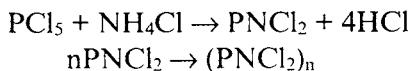
Beləliklə, PCl_3 fosfit, PCl_5 isə fosfat turşusunun xlor anhidrididir. Fosfor-pentaxlorid qüvvətli oksidləşdiricidir:



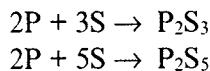
Fosfor-pentaxlorid əsasında üzvi turşuların xloranhidridləri alınır:



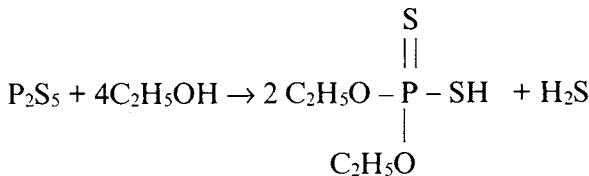
PCl_5 və NH_4Cl qarışığını xlorbenzolda $130\text{-}140^\circ\text{C}$ -də qızdırıldıqda $(\text{PNCl}_2)_n$ tərkibli polimer («qeyri-üzvi kauçuk») əmələ gəlir və polimerin zəncirində fosfor və azot atomları növbələşir:



Qızdırıldıqda fosfor kükürdlə də birləşir:



Fosfor-petasulfid biratomlu spirtlərlə ditiofosfat turşusunun diefirini əmələ gətirir:



Alınan ditiofosfat turşusunun dietil efirinin natrium və ya kalium duzundan defolyant kimi istifadə olunur.

Tətbiqi. Fosfor, fosfat-anhidridi və fosfat turşusunun alınmasında, üzvi sintezdə, yandırıcı mərmilərin və əl qumbaralarının hazırlanmasında tətbiq edilir. Əvvəller ağ fosfordan kibrit istehsalında da istifadə olunurdu və onun çöpünü istənilən əşyaya çəkdikdə yanındı. Belə kibrit təhlükəli və ağ fosforun buxarları zəhərli olduğuna görə sonralar o, qırmızı fosforla əvəz olundu (isveç kibriti). Kibrit çöpünün ucuna çəkilən tərkib oksidləşdiricidən (KClO_3 , MnO_2 və s.), kükürddən, narın şüşə və yapışqandan ibarətdir. Qutuya çəkilən tərkib isə qırmızı fosfordan, şüşə və

yapışqandan hazırlanır. Ağ fosfor tibbdə bəzi dərman maddələrinin hazırlanmasında və kənd təsərrüfatında ziyanvericilərlə mübarizədə istifadə olunan fosfor üzvi pestisidlərin (tiofos, karbosfos, xlorofos və s.) istehsalında tətbiq edilir.

2.16. Mineral gübrələr

(15)

GBitkilərin həyatında kimyəvi elementlərin rolü böyükdür. Bitkilər elementlərin bir qismini fotosintez prosesində, digərlərini isə torpaqdan alırlar. Bitkilərin normal inkişafı üçün lazımlı olan elementlərə qida elementləri deyilir. Tərkibində bitkilər üçün qida elementləri olan birləşmələr mineral gübrələrdir. Kalium, azot və fosfor bitkilər üçün daha çox miqdarda lazımdır. Mühüm kaliumlu gübrələr aşağıdakılardır:

Üyündülmüş təbii duzlar – əsasən silvinit $KCl \cdot NaCl$ və kainit $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ minerallarıdır.

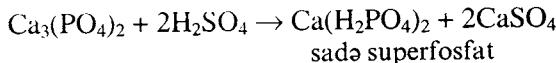
Qatılışdırılmış gübrələr – kalium-xlorid və kalium-sulfatın emalından alınır. Tərkibində potaş K_2CO_3 olan ağaç və torf külü də belə gübrədir. Torpaqda kaliumun çatışmaması məhsuldarlığı və bitkilərin əlverişsiz şəraitdə davamlılığını azaldır.

Bitkilərin qidalanmasında azot xüsusi rol oynayır. Bitkidə azotun çatışmamazlığı yaşıllı kütlənin əmələ gəlməsini çətinləşdirir, bitkilər pis inkişaf edir və yarpaqları saralır. Azotlu gübrələrə şoralar – KNO_3 , $NaNO_3$, ammoniumlu gübrələr – $(NH_4)_2SO_4$, amonyaklı su, ammosoflar, amidli gübrələr – karbamid $CO(NH_2)_2$, kalsium-sianamid $CaCN_2$ daxildir. Mineral azotlu gübrələrlə yanaşı, üzvi azotlu gübrələrdən də istifadə olunur.

GFosfat turşusunun kalsium və ammonium duzları fosforlu gübrələr kimi istifadə olunur. Bunlardan ən əsası aşağıdakılardır:

Fosforit unu. Kalsium-fosfatı və ya apatiti narin üyündərək torpağa verirlər. Bu mineralların suda pis həll olmasına baxmayaraq, turşuluğu çox olan torpaqda yaxşı mənimşənilir. Kalsium-fosfat və apatit suda pis həll olduğu üçün onları həll olan turş duzlara çevirirlər. Bu qayda ilə sadə superfosfat, ikiqat superfosfat və precipitat hazırlanır. Fosforit ununda 16-35% P_2O_5 olur.

Sadə superfosfat. Xirdalanmış kalsium-fosfatı sulfat turşusu ilə 1:2 nisbətində qarışdırırlar. Reaksiya nəticəsində alınan turş duz suda həll olur:



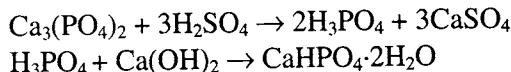
Sadə superfosfat torpağa dənəvər hissəciklər və ya toz şəklində verilir. Onun tərkibində 14-20% P₂O₅ olur. Lakin kalsium-sulfatın hesabına ümumi qarşıqda fosforun miqdarı azalır.

İkiqat superfosfat. Sadə superfosfatın tərkibində fosforun miqdarını artırmaq üçün fosforitə fosfat turşusu ilə təsir edirlər:



İkiqat superfosfatda fosfor 5-oksidin miqdarı, sadə superfosfatdakına nisbətən təqribən iki dəfə çox olub 40-50% təşkil edir.

Presipitat. Presipitatı almaq üçün əvvəlcə kalsium-fosfata sulfat turşusu ilə təsir etməklə fosfat turşusu alınır və ona sönmüş əhənglə təsir edirlər:

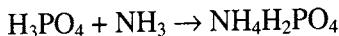


Əmələ gələn duz suda pis həll olduğu üçün kristalhidrat şəklində çökür. Buna görə də gübrəyə belə ad verilmişdir (praecipitare latınca çökdürmək deməkdir). Presipitatın tərkibində 30-35% P₂O₅ olur. Presipitat torpaqda olan turşuların və bitki köklərinin buraxdığı turşu xassəli şirələrin təsiri nəticəsində həll olur.

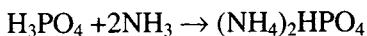
Tomas-şlak və ya fosfat-şlak. Tomas-şlakın tərkibi Ca₃(PO₄)₂·CaO formulu ilə ifadə olunur, onda fosfor 5-oksidin miqdarı 10-20%-ə qədərdir. Tərkibində fosfor olan çuqundan polad istehsal etdikdə fosforu ayırmə lazımlı gəlir və bu zaman o, göstərilən tərkibli birləşmə şəklində əlavə məhsul kimi alınır. Tomas-şlak əsasi xassəli olduğuna görə turş torpaqlara verilir. Göstərilən gübrələrə sadə gübrələr deyilir.

Kənd təsərrüfatında mürəkkəb gübrələrdən istifadə etmək da-ha əlverişlidir. Bunlardan geniş tətbiq olunan aşağıdakılardır.

Ammofos. Ammofosun tərkibində 44% P₂O₅ və 11% azot olur. Onu aşağıdakı reaksiya üzrə alırlar:



Alınan duza monoammonfos da deyilir. Neytrallaşma dərəcə-sindən asılı olaraq diammonfos da alınır və onun tərkibində 52% P_2O_5 , 20% azot olur:



Nitrofoska. Nitrofoska üçqat gübrədir. Tərkibində üç qida elementi - azot, fosfor və kalium vardır. Nitrofoska $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4NO_3 və KCl (yaxud K_2SO_4) duzlarının əridilmiş qarışığıdır.

2.17. Arsen yarımqrupu elementləri

Dövri sistemin V A qrupunun arsen yarımqrupunu arsen, stibium və bismut p-elementləri təşkil edir. Bu elementlərin atomlarının xaricdən əvvəlki təbəqəsində 18 elektronun ($s^2p^6d^{10}$) olması, onları bəzi xassələrinə görə azot və fosfordan fərqləndirir, birləşmələrdə -3, +3 və +5 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Atom və ionların radiusunun As –Sb – Bi sırasında getdikcə artması ilə əlaqədar olaraq, onların metalliq xassələri tədricən güclənir. Belə ki, arsenin qeyri-metalliq xassəsi üstünlük təşkil etdiyi halda, bismut əksər birləşmələrində +3 oksidləşmə dərəcəsi göstərərək özünü metal kimi aparır.

As – Sb – Bi sırasında elementlərin əmələ gətirdiyi rabitələrdə d - orbitallarının rolu artdığından, onların davamlı komplekslərində koordinasiya ədədlərinin qiyməti getdikcə artır və Sb, Bi elementləri üçün 4, 5, 6 və 7-yə bərabər olur.

Arsen 1789-cu ildə Lavuazye tərəfindən bir element kimi müəyyən edilmişdir. Onun kəşf edilməsini bəzən alman əlkimyaçısı Albert Maqnusa aid edirlər (1250-ci il). Lakin o, insanlara daha qədim zamanlardan məlumdur.

Stibiumla insanların tanışlıq tarixi də olduqca qədim, həm də dəqiqliy deyil. Hazırda bu element müxtəlif dillərdə üç cür adlanıdır, sürmə, stibium, antimonium. Elementin rus dilində "surma" adlandırılması türkçə "sürme" sözündən götürülmüşdür ki, bu da "sürtmə" və ya "qaş qaraltma" mənasını daşıyır. Hələ XIX əsrde Rusiyada xalq arasında "qaşı sürmələmək" kimi ifadə geniş yayılmışdı. Bu məqsədlə təbiətdə rast gəlinən antimonitin (Sb_2S_3) qara rəngli modifikasiyasından istifadə olunurdu. Elementin latinca stibium adlandırılmasının yunanca "stibi" sözündən götürülmüşdür. Yunanlar vaxtilə təbiətdə ən çox rast gəlinən antimoniti

belə adlandırırdılar. Hazırda 51-ci element Fransada “antimonie” adlandırılır ki, bu da Lavaazye tərəfindən təklif edilmişdir. Buna yaxın olan “antimonu” ingilis, “antimon” isə alman adlarıdır. Elementə verilən “antimonium” adının meydana çıxmاسının səbəblərindən biri maraqlı bir hadisə ilə bağlıdır. Tarixi məlumatlara görə, Bavariyada kişilərə məxsus Ştalhauzen monastırının sahibi boş vaxtlarında fəlsəfə daşı axtarmaqla məşğul olurdu. Növbəti təcrübələrin birində o, yandırılmış bir kafirin külü ilə onun yandırıldığı yerin torpağını qarışdırıb qızdırır və nəticədə metal parılılı, tünd rəngli ağır maddə alır. Lakin yandırılan şəxsin kitabında deyilirdi ki, fəlsəfə daşı şəffaf və çəkisiz olmalıdır. Odur ki, monastr sahibi aldığı maddəni monastrın həyatına atır. Bir müddətdən sonra müşahidə edir ki, donuzlar həmin maddəni çox iştaha ilə yalayır və az vaxtda kökəlir. Monastr sahibi belə qərara gəlir ki, iştaha dərmanı keşf etmişdir. O, çox zəif olan monaxları kökəltmək məqsədilə, həmin maddədən ikinci dəfə hazırlayıb və narın əzərək monaxların yeməyinə qatır. Ertəsi gün monaxların hamısı əziyyətlə ölürlər. Monastr sahibi aldığı maddəni latinca “antimonium” (monaxların əleyhinə) adlandırır.

Arsen və stibium kimi bismut da qədim tarixli elementdir. Onun metal kimi emal edilməsi haqqında ilk məlumat hələ orta əsrin (1529-cu il) məşhur metallurqu və mineraloqu G. Aqrikanın əsərlərində verilmişdir. Elementə verilən bismut adının əmələ gəlməsi haqqındaki mülahizələr müxtəlifdir. Belə hesab edilir ki, bu ad qədim alman dilində “ağ metal” mənasında işlədilən “Wismut” sözündəndir. Başqa bir fikrə görə bismut adı “Wiece” (çəmən) və “muten” (filiz emal etmək) alman sözlərindən əmələ gəlmişdir. Bu ehtimalı əsaslandıran səbəb o idi ki, qədimdə bismutu Saksoniyada Şneyeberq çəmənliklərində tapılan filizlərdən alırlıdalar. Başqa tədqiqatçıların fikrinə bismut ərəbcə “bi ismid” sözündən olub, stibium xassəli deməkdir. Bismut elementlərin siyahısına 1819-cu ildə isveç alimi Berselius tərəfindən daxil edilmişdir.

Təbiətdə tapılması. Arsen yarımqrupu təbiətdə az yayılmış elementlərdəndir. Arsen yer qabığının kütlə ilə 0,0005%, stibium 0,00005%, bismut isə 0,00002%-ni təşkil edir. Təbii arsen və bismut bir izotopdan $^{75}_{33}\text{As}$, $^{209}_{83}\text{Bi}$, stibium isə iki izotopun qarışığından

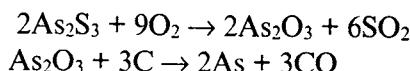
$^{121}_{51}\text{Sb}$ (57,3%), $^{123}_{51}\text{Sb}$ (42,7%) ibarətdir. Bu elementlərin səni yolla alınmış bir sıra radioaktiv izotopları da məlumdur.

Arsen təbiətdə realqar As_4S_4 , auripigment As_2S_3 , arsenolit As_2O_3 , arsenli kolçedan (arsenopirit) FeAsS və s. minerallar şəklində rast gəlir. Bunlardan FeAsS minerali pirit FeS_2 və lellingit FeAs_2 birləşmələrin izomorf qarışığıdır.

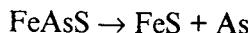
Stibiumun minerallarından antimoniti (sürmə parıltısı) Sb_2S_3 , senarmontiti (sürməli oxra) Sb_2O_3 və s. göstərmək olar.

Bismut təbiətdə əsasən sillenit (bismutlu oxra) Bi_2O_3 və bismutin Bi_2S_3 mineralları şəklində rast gəlir. Bismutun mineralları əksər halda mis, qalay, molibden və s. metalların filizləri ilə birlikdə olur.

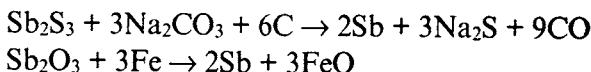
Alınması. Arseni sərbəst halda almaq üçün əvvəlcə onun kü-kürdlü filizləri yandırılır, sonra isə alınan oksid reduksiya edilir:



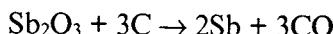
Arseni sərbəst halda arsenli kolçedandan da alırlar. Onu havasız şəraitdə qızdırıldıqda arsen sublimə edərək qəbuledicidə toplanır:



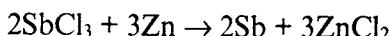
Stibiumu almaq üçün aşağıdakı reaksiyalardan istifadə olunur:



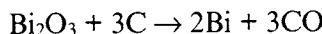
Alınan oksidi kömürlə reduksiya edirlər:



Sonuncu üsulla alınan stibiumun təmizliyi 95-97% olur. Onu daha təmiz halda almaq üçün xloridlərini (SbCl_3 , SbCl_5) fəal metallarla reduksiya edirlər:



Sərbəst halda bismutu onun təbii oksidinin və ya kükürdlü filizinin yandırılmasından əmələ gələn oksidin reduksiyasından alırlar:

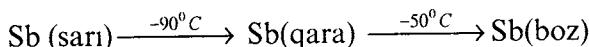


Xassələri. Arsenin boz (metal) və sarı (qeyri-metal) rəngli iki allotrop şəkildəyişməsi məlumdur. Adı arsen boz rəngli kristallik α -formadır. Onu normal təzyiqdə qızdırıldıqda sublimə edir, buxarlarını tez soyutduqda (maye hava ilə) sarı arsenə çevirilir. Sarı arsen karbon-disulfiddə həll olur, mum kimi yumşaq, kristal maddədir, bu xassələrinə görə fosfora oxşayır, lakin daha davamsız olduğundan, onu zəif qızdırıldıqda və ya işığın təsirindən adı şəraitdə davamlı olan metal formaya çevirilir. Sarı arsen elektriki keçirmir.

Stibium dörd allotropik formada mövcuddur. Bunlardan biri sarı rəngli qeyri-metal, üçü isə metal modifikasiyalardır: qara, «partlayıcı» stibium və boz rəngli forma.

Stibiumun qeyri-metal formasını almaq üçün stibini SbH_3 -90 °C-də mayeləşdirib, içərisinə oksigenlə ozon qarışığı buraxılır. Sarı stibium karbon-disulfiddə həll olur, yalnız aşağı temperaturda davamlıdır, qızdırıldıqda qara və boz formaya çevirilir.

Stibiumun buxarlarını vakuumda tez soyutduqda və ya sarı stibiumu qızdırıldıqda da qara stibium alınır və amorf halda olur:



«Partlayıcı» stibiumu elektrolitik üsulla alırlar. Stibium 3-xloridi elektroliz etdiqdə, katodda toplanan metalin kristal qəfəsinə xlor atomları daxil olur və beləliklə, partlayıcı maddə alınır. Bu qayda ilə alınan stibium zərbədən, qızdırıldıqda və ya elektrik qıqlıcmı təsirindən partlayır. Adı temperaturda xlor, brom və ya yod buxarları mühitində öz-özünə alışır. «Partlayıcı» stibium qara rəngli amorf maddədir, saxladıqda tədricən metallik modifikasiyaya – boz stibiuma çevirilir.

Arsen və stibium buxar halında 800°C-dək dördatomlu, 1700°C-də isə ikiatomlu molekullardan ibarətdir.

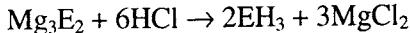
Bismutun allotropik şəkildəyişməsi məlum deyil. Buxar halında ikiatomlu molekullardan ibarətdir.

Arsen və stibium metal parlaqlığına malik olan, boz rəngli kristal maddədir. Bismut gümüşü-ağ metaldır. Hər üçü xüsusişlə stibium, kövrək olduğundan onları narın hala salmaq olur. Adı şəraitdə davamlı modifikasiyalarının kristalları izomorf və təbəqəli (laylı) quruluşa malikdir. As – Sb – Bi sırasında təbəqələr arasındakı məsafə tədricən kiçilərək (0,063 nm, 0,050 nm, 0,037 nm) metal üçün xarakterik olan qiymətə yaxınlaşır.

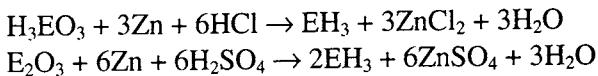
Arsen və bismut istiliyi və elektriki yaxşı, stibium isə pis keçirir.

Bismutun əridikdə daha yüksək sıxlığa malik olması onun atomları arasındaki rabitənin dəyişməsi ilə izah olunur. Bərk bismut üçün kovalent- metal rabitəsi xarakterikdir. O, əridikdə kovalent rabitə qırılır və atomlar arasında yalnız metal rabitəsi təsir göstərir. Bərk halda isə bismutun atomları arasında müxtəlif rabitənin mövcud olması kristal qəfəsinin sıxlmasına mane olur.

Arsen yarımqrupu elementləri xarici mühitin təsirinə qarşı davamlı olur. Hidrogenli birləşmələri (arsin AsH_3 , stibin SbH_3 və bismutin BiH_3) dəyiş yolla alınır. Bu məqsədlə arsenid, stibid və bismutidlərə turşularla təsir edirlər:



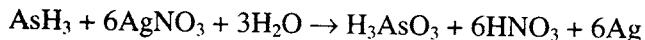
Arsin və stibini elementlərin bəzi birləşmələrini turş mühitlə reduksiya etməklə də almaq olar:



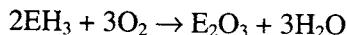
AsH_3 və SbH_3 pis iyi qazdır. Ammoniyak və fosfinindən fərqli olaraq suda pis həll olur və turşularla duz əmələ gətirmir, olduqca zəhərli maddələrdir. Arsinlə zəhərləndikdə qusma, qarın boşluğun-da güclü ağrılar, qicolma və s. əlamətlər müşahidə edilir. Zəhərlənmənin qarşısını almaq üçün çoxlu süd içmək lazımdır. Südün tərkibində olan kazein arsen ilə həll olmayıyan və beləliklə də qana keçməyən birləşmə əmələ gətirir. Fəallaşdırılmış kömür arsini zəif adsorbsiya edir. Odur ki, adı əleyhqazlar ondan mühafizə etmir. Arsenidlərə su ilə təsir etdikdə AsH_3 əmələ gəldiyi üçün onlar da zəhərləyici maddələr sırasına daxil edilir. Amerika Birləşmiş Ştat-

ları Vyetnamla müharibədə arsenidlərdən zəhərləyici maddə kimi istifadə etmişdir.

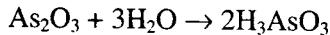
AsH_3 , SbH_3 və BiH_3 davamsız birləşmələrdir, qızdırıldıqda asanlıqla tərkib hissələrinə parçalanır. Onların davamlılığı AsH_3 - SbH_3 – BiH_3 sırasında getdikcə azalır. BiH_3 hətta adı şəraitdə parçalanır. Ammonyak və fosfin polyar olduğu halda, AsH_3 , SbH_3 və BiH_3 qeyri-polyar birləşmələrdir. Onların reduksiya-edici xassələrinə aşağıdakı misalı göstərmək olar:



Arsen yarımqrupu elementlərinin hidrogenli birləşmələrini yandırıldıqda müvafiq oksidləri və su alınır:



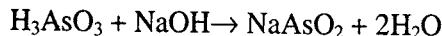
Arsen və stibium oksigenlə E_2O_3 və E_2O_5 , bismut isə Bi_2O_3 əmələ gətirir. Elementləri (və ya kükürdü birləşmələrini) oksigendə yandırıldıqda aşağı valentli oksidləri alınır. Bunlardan As_2O_3 və Sb_2O_3 buxar halında As_4O_6 və Sb_4O_6 molekullarından ibarətdir. Stibium və ya stibium 3-oksidə 400°C-də oksigenlə təsir etdikdə Sb_2O_4 ($\text{SbO} - \text{SbO}_3$) alınır. Onu 1060°C-də qızdırıldıqda Sb_2O_3 və oksigenə parçalanır. As_2O_3 ağ rəngli kristal maddədir, ona ağ arsen də deyilir, güclü zəhərdir, qızdırıldıqda süblimə edir, suda həll etdikdə turşuya çevrilir:



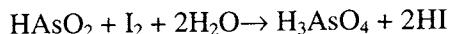
Arsenit turşusu yalnız məhlulda məlumdur. Suda məhlulu aşağıdakı tarazlıqla ifadə olunur:



As_2O_3 və H_3AsO_3 zəif amfoter xassə daşıyır, turşu və qələvilərlə arsenitlər əmələ gətirir. Lakin yuxarıda göstərilən tarazlığın istiqaməti sağa doğru daha çox yönəldiyindən, qələvilərin məhlulları ilə, adətən, metaarsenitlər əmələ gəlir:

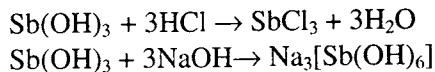


Arsenit turşusu və onun duzları reduksiyaedici xassə daşıyır:

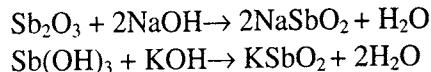


Arsen yarımqrupu elementlərinin üçvalentli birləşmələrinin reduksiyaedici xassəsi As - Sb - Bi sırasında getdikcə zəifləyir.

Stibium 3-oksid ağ rəngli bərk maddədir, suda həll olmur, hidroksidini almaq üçün suda həll olan üçvalentli duzlarına qələvilərlə təsir edirlər. Stibium 3-hidroksidin tərkibi dəqiq məlum deyil. Odur ki, onu $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ formulu ilə ifadə edirlər, onun $\text{Sb}(\text{OH})_3$ şəklində ifadə olunması şərtidir, suda həll olmur. Məhlulda o, tədricən oksidə çevrilir. Sb_2O_3 və $\text{Sb}(\text{OH})_3$ amfoter xassə daşıyır. Stibium 3-hidroksidə stibit turşusu H_3SbO_3 da deyilir:

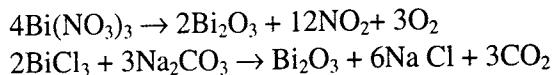


Stibiumun oksidini və hidroksidini qələvilərlə közərtdikdə metastibitlər əmələ gəlir:

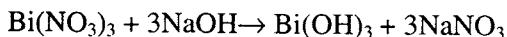


Stibium 3-oksidlə tartarat turşusunun (çaxır turşusunun) turşkalium duzunu $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOK}$ bir neçə saat qızdırıb soyutduqda $\text{KOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COO}(\text{SbO}) \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ tərkibli suda pis həll olan, rəngsiz, şirin dadlı kristallar alınır. Stibiumdan hazırlanmış qablarda uzun müddət çaxır saxladıqda da eyni birləşmə əmələ gəlir. Bundan hələ XV - XVI əsrlərdə zəhərlənmə hallarında mədənin təmizlənməsi üçün qusturucu maddə kimi istifadə olunurdu. Odur ki, ona qusdurucu daş da deyilir. Stibiumun bəzi birləşmələri tibbdə tətbiq edilir.

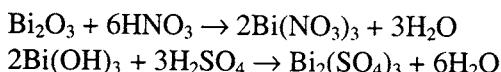
Bismut 3-okсидi elementlərindən sintez etməklə yanaşı, aşağıdakı tənliklər üzrə də almaq olar:



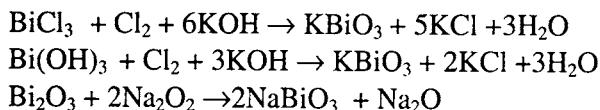
Bismut 3-oksid sarı rəngli kristal maddədir, əsası oksiddir, suda çətin həll olur, tibbdə mədə-bağırsaq xəstəliklərinə qarşı tətbiq olunan dərmanların hazırlanmasında, farfor və şüşə istehsalında, akril əsaslı polimerlərin alınmasında və s. istifadə olunur, hidroksidi dolayı yolla alınır:



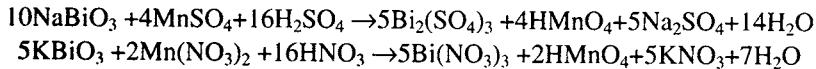
Bismut 3-hidroksid ağ rəngli amorf maddədir, suda həll olmur. Bismutun oksid və hidroksidi arsen və stibiumun uyğun birləşmələrindən fərqli olaraq yalnız əsasi xassə daşıyır və turşularla müvafiq duzlar əmələ gətirir:



Bismutun üçvalentli birləşmələrinin oksidləşməsi yalnız qələvilərin qatı məhlulu mühitində qüvvətli oksidləşdiricilərin təsiri ilə mümkündür. Reaksiya nəticəsində bismutatlar əmələ gəlir:



Bismutatlar suda çətin həll olan oksidləşdirici xassəli birləşmələrdir. Məsələn, turş mühitdə onlar ikivalentli manqan duzlarını permanqanat turşusuna qədər oksidləşdirir:

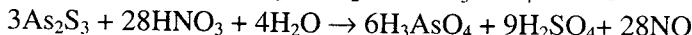
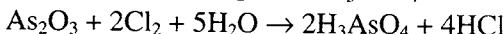
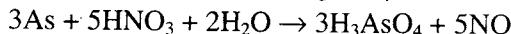
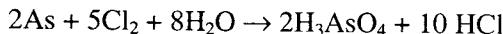


Diarsen-pentaoksid arsenat turşusunun termiki parçalanmasından alınır:



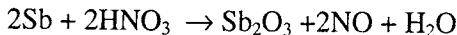
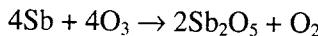
Diarsen-pentaoksid ağ rəngli şüşəybənzər hiqroskopik maddədir, 500°C -də diarsen-trioksidə və oksigenə parçalanır, fosfor-pentaoksidən fərqli olaraq sublimə etmir, su ilə təsir etdikdə arsenat turşusuna çevrilir.

Arsenat turşusunu aşağıdaki reaksiyalar əsasında almaq olar:

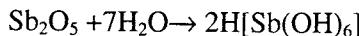


Arsenat turşusu ağ rəngli kristal maddədir, orta qüvvətli turşudur ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$), məhluldan $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ şəklində ayrılır. Onun duzlarına arsenatlar deyilir. Bunlardan suda həll olan $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Na_3AsO_4 , az həll olan $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ və həll olmayan Ag_3AsO_4 və s. kimi duzlar məlumdur.

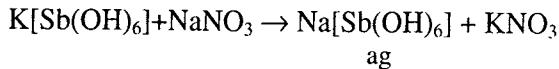
Stibiuma ozonla və ya qatı HNO_3 ilə təsir etdikdə Sb_2O_5 , duru nitrat turşusu ilə təsir etdikdə isə Sb_2O_3 alınır:



Stibium 5-oksid sarı rəngli bərk maddədir, suda az həll olur. Bu oksidə metastibiat $\text{HSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ və ortostibiat $\text{H}_3\text{SbO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ turşuları uyğun gəlir. Bu turşuları dəqiq olaraq birəsaslı heksahidroksostibiat turşusu $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ şəklində göstərirlər. Onu almaq üçün stibium 5-oksidə və ya stibium 5-xloridə su ilə təsir edirlər:

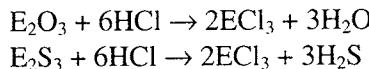


Heksahidroksostibiat turşusunun natrium duzu çətin həll olduğu üçün onun əmələgəlmə reaksiyasından analitik kimyada natrium ionunun təyin edilməsi üçün istifadə olunur:



Bismut 5-oksid qırmızı-qonur rəngli maddədir, bismut 3-oksidə ozonla təsir etdikdə alınır, davamsız birləşmədir, 100°C -də asanlıqla bismut 3-oksidə və oksigenə parçalanır.

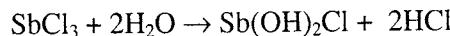
Arsen yarımqrupu elementlerinin halogenli birləşmələri temperatur şəraitində elementlərindən sintez edilir. Arsen və stibium halogenli birləşmələrindən praktiki əhəmiyyət daşıyan onların xloridləridir. Bunları aşağıdakı tənliklər üzrə də almaq olar:



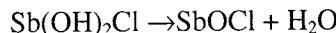
Arsen-trixlorid rəngsiz mayedir. Ona su ilə təsir etdikdə met arsenit turşusu alınır:



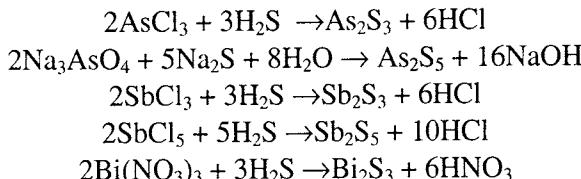
Stibium 3-xlorid havada tüstülenən, yağabənzər maddədir, ona sürmə yağı da deyilir. Stibium 3-xloridə xlorla təsir etdikdə SbCl_5 alınır. Stibium 3-xlorid hidroliz olunur:



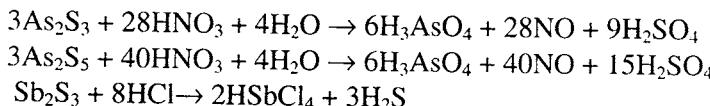
$\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ davamsızdır və bir molekul su itirərək stibium okso-xloridə (antimonil-xloridə) çevrilir:



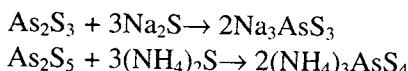
Arsen yarımqrupu elementləri kükürdlə As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 və Bi_2S_3 tərkibli sulfidlər əmələ gətirir. Onları elementlərindən sintez etməklə və ya suda həll olan duzlarının məhlullarına H_2S , yaxud Na_2S ilə təsir etməklə də almaq olar:



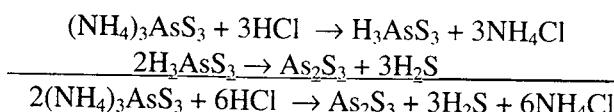
Üçvalentli sulfidlərinin turşu xassəsi As – Sb – Bi sırasında getdikcə zəifləyir. As_2S_3 və As_2S_5 qatı nitrat turşusunda, Sb_2S_3 qatı xlorid turşusunda həll olur:



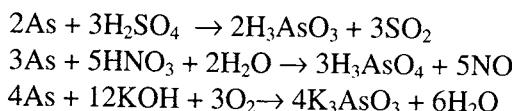
Digər sulfidlərindən fərqli olaraq As_2S_3 , As_2S_5 və Sb_2S_3 qələvi metalların sulfidləri və ya $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ilə tiодuzlar əmələ gətirir:



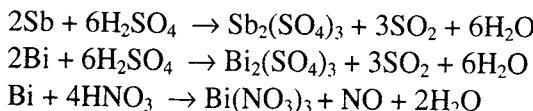
Tioduzlara turşularla təsir etdikdə davamsız tioturşular alınır:



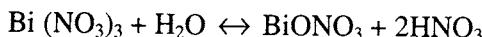
As, Sb və Bi metalların gərinlik sırasında hidrogendən sonra yerləşir. Arsen qatı sulfat və duru nitrat turşusunda, oksigen iştirak etdikdə isə qələvilərin qatı isti məhlullarında həll olur:



Stibium və bismut sulfat turşusunun isti qatı məhlulunda, bismut isə nitrat turşusunda həll olur:



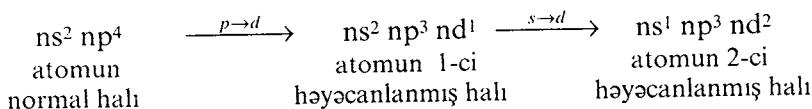
Bismut 3-nitrat məhluldan $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristalhidratı şəkildə ayrılır. Onu suda həll etdikdə hidrolizə uğrayır və bismutnitrat alınır:



Arsen yarımqrupu elementlərinin, xüsusilə arsenin birləşmələri zəhərlidir.

2.18. VI A qrup elementləri

Dövri sistemin VIA qrupuna oksigen, kükürd, selen, tellur və polonium p-elementləri daxildir. Bu elementlər (poloniumdan başqa) xalkogenlər (filiz əmələ gətirən) adlanır. Atomlarının xarici kvant təbəqəsində altı valent elektronu ($ns^2 np^4$) yerləşir. Nəzərdən keçirilən elementlərin atomları normal vəziyyətdə iki, həyəcanlanmış halda isə (oksigendən başqa) dörd və altı valentli olur.



Cədvəl 2.7

VI A qrup elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri	O	S	Se	Te	Po
Valent elektronları	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Nisbi atom kütləsi	15,999	32,064	78,96	127,60	(210)
Atom radiusu, nm	0,066	0,104	0,114	0,132	-
İon (E^{-2}) radiusu, nm	0,136	0,182	0,193	0,211	-
İonlaşma enerjisi, eV	13,62	10,36	9,75	9,01	8,43
Elektrona hərislik, eV	1,47	2,08	2,02	2,00	1,35
Sixlığı, q/sm^3	1,13 (maye)	2,07 (rombik)	4,82	6,25	9,50
Ərimə temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	-218,8	112,8	220,5	450,0	250,0
Qaynama temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	-183	444,6	657,0	990,0	-

VI A qrup elementlərinin elektromənfiyi O – S – Se – Te – Po sırasında getdikcə azalır. Odur ki, göstərilən istiqamətdə

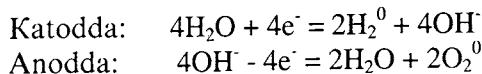
elementlərin qeyri-metalliq xassələri tədricən zəifləyir. Oksigen və kükürd tipik qeyri-metal, polonium isə radioaktiv metaldır. VIA qrup elementlərinin bəzi xassələri 2.7-ci cədvəldə verilmişdir.

2.19. Oksigen

Oksigenin keşfi bir-birindən asılı olmayaraq üç tədqiqatçının - D.Pristli (1770-ci il), K.Şeyle (1772-ci il) və A.Lavuazyenin (1774-1775-ci illər) adı ilə bağlıdır. Elementə oksigen adını Lavuazye vermişdir və turşu törədən mənasını verən «oxudenium» latın sözündən götürülmüşdür.

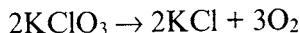
Təbiətdə tapılması. Oksigen təbiətdə ən çox yayılmış elementdir. O, yer qabığının kütlə ilə 47%-ni təşkil edir. Havada kütlə ilə 23% (həcm ilə 20,99%), suda 88,96%, gildə 56%, qumda isə 53% oksigen vardır. Oksigen üç təbii izotopdan $^{16}_8\text{O}$ (99,759%), $^{17}_8\text{O}$ (0,037%), $^{18}_8\text{O}$ (0,204%) ibarətdir. Bu izotopların yarımparçalanma dövrü uyğun olaraq 76,5 dəqiqə, 2,4 saniyə və 29,5 dəqiqədir.

Alınması. Sənayedə oksigeni mayeləşdirilmiş havadan alırlar. Onu fraksiyalı distillə etdikdə -183°C -də oksigen ayrılır. Bu üsulla alınan oksigendə 10% azot olur. Onu yenidən fraksiyalasdırıldıqda təmizlik dərəcəsi 99,5% olan oksigen alınır. Sənayedə oksigeni suyun elektrolizindən də alırlar. Bu məqsədlə elektrolit olaraq 30%-li kalium-hidroksid məhlulu götürülür:



Laboratoriyyada oksigeni aşağıdakı üsullarla almaq olar:

1. Bertolle düzunu termiki parçalamaqla:

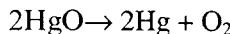


Bu reaksiyada katalizator olaraq manqan 4-oksid götürülür.

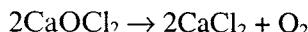
2. Kalium-permanqanatı termiki parçalamaqla:



3. Civə 2-oksidi termiki parçalamaqla:



4. Kobalt duzlarının (katalizator) iştirakı ilə ağardıcı əhəngi termiki parçalamaqla:

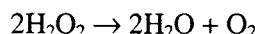


5. Nitratları termiki parçalamaqla (səh. 146).

6. Turş mühitdə hidrogen-peroksidi kalium-permanqanatla oksidləşdirməklə:

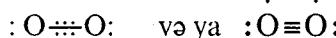


7. Hidrogen-peroksidi termiki parçalamaqla:



Bu reaksiyada katalizator olaraq keçid metalların oksidləri və ya kompleks birləşmələri, məsələn $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ götürülür.

Xassələri. Oksigen rəngsiz, iysiz və dadsız qazdır, suda pis həll olur (0°C -də 100 həcm suda 5 həcm oksigen həll olur). Oksigen maye və bərk halda maqnit tərəfindən cəzb olunur. Normal halda oksigen molekulunun paramaqnit xassəli olduğunu nəzərə alsaq, onun quruluşunu aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Həyəcanlılıqda oksigen molekulu diamaqnit xassə kəsb edir

və onun bu halına $\ddot{\text{O}} = \ddot{\text{O}}$: quruluş formulu uyğun gəlir.

Oksigen molekulunda hər bir atomun dörd orbitalı ümumi molekul orbitalının əmələ gəlməsində iştirak edir. Bunlardan $2s^2$ və $2p_z^2$ -orbitalların hər birində iki elektron yerləşir. İki atom yaxınlaşdıqda hər bir səviyyə rabitəbağlayıcı və rabitədağıdıçı olmaqla iki orbitala ayrıılır. Oksigen molekulunda əmələ gələn 8 orbitaldan dördü rabitəbağlayıcıdır.

Oksigen molekulu singlet ($O_2\uparrow\downarrow$) və triplet ($O_2\uparrow\uparrow$) olmaqla iki formada olur. Singlet formada oksigen diaqaqnit xassə daşıyır və enerjisi triplet hala nisbətən 96,6 kC/mol çox olur. Oksigeni singlet formadan daha davamlı olan triplet formaya çevirmək üçün onun molekuluna enerji vermək kifayət deyil, bu yalnız molekulların toqquşması nəticəsində mümkün olur:

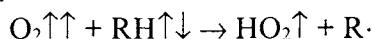


Molekulların toqquşması nəticəsində spin multipletliyi saxlanılır və enerji ayrılır. Oksigeni triplet haldan singlet hala çevirmək üçün işiq enerjisi sərf edilməlidir. Maye oksigenin mavi rəngli olması da onun işiq udması ilə əlaqədardır.

Oksigen molekulunun valent rabitələr metoduna əsasən

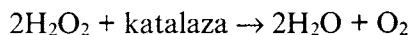
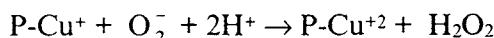
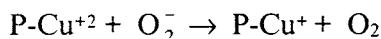
$\ddot{O}:\ddot{O}$: ilə göstərilməsi onun davamlı olmasını izah etmə də, molekulun paramaqnit xassəyə malik olmasını ifadə etmir. Elektronların müxtəlisf orbitallar üzrə yerləşməsi isə paramaqnitizm ilə izah edilir. Lakin molekulun belə vəziyyəti rabitə enerjisinin əslində olduğu qiymətinə uyğun gəlmir. Odur ki, oksigenin bütün xassələrini molekul orbitalları metodu daha aydın izah edir. Rabitə-dağdırıcı orbitalda yerləşən elektronlardan biri ayrıldıqda, itələmə qüvvəsinin azalması hesabına molekulu təşkil edən atomlar arasındakı məsafə kiçilir. Həqiqətən də təcrübə göstərir ki, O_2^+ ionunda rabitənin uzunluğu (0,11227 nm) oksigen molekulunda olduğundan (0,12074 nm) kiçikdir. Xüsusi şərait yaratmaqla tərkibində O_2^+ ionu (dioksigenil-kation) olan birləşmələr almaq mümkün olur. Belə maddələrdən biri PtF_6^- ilə oksigenin qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn $O_2^+ [PtF_6]$ tərkibli birləşmədir.

Oksigen molekulunun kimyəvi cəhətdən az fəal olmasına səbəb onun molekulunda iki qoşlaşmamış elektronun olmasıdır. Buna görə də oksigen akseptor rolunu oynaya biləcək reaksiyalara çətinliklə daxil olur, çünki bu halda spinin istiqaməti dəyişilməlidir və bu da yalnız enerjinin udulması ilə mümkündür. Bununla belə oksigen molekulunun göstərilən xüsusiyyəti onun RH tipli üzvi maddələrlə qarşılıqlı təsirinə imkan yaradır və nəticədə sərbəst radikal əmələ gəlir:



Hər hansı reaksiya nəticəsində oksigen molekuluna bir elektron əlavə edildikdə mənfi yüklü ion O_2^- -superoksid radikalı əmələ gəlir. Bu radikala zəif hidrogen-peroksid turşusunun HO_2^- anionu kimi baxmaq olar. Superoksid -radikal çox fəal olur və əsasən fotosintez proseslərində, bəzi ferment reaksiyalarında və s. əmələ gəlir. O, zəncirvari proseslərin yaranmasına səbəb olduğundan toxumalara pis təsir göstərir. Superoksid radikalın zərərliliyindən mühafizə olunmaq üçün orqanizmdə xüsusi ferment-superoksiddismutaza fəaliyyət göstərir. Bu fermentin tərkibində zülalla əlaqəli mis ionları olur. Onu şərti olaraq $P-Cu^{+2}$ kimi göstərmək olar. Burada P - fermentin zülal hissəsini göstərir.

Superoksiddismutaza O_2^- radikalının hidrogen-peroksidə çevrilməsinə şərait yaradır. Digər bir ferment – katalaza isə alınan hidrogen-peroksi suya və oksigenə parçalayır:



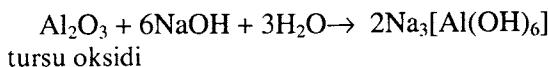
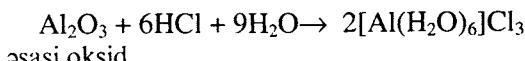
Superoksiddismutaza fermentinin fəallığı qeyri-adi dərəcədə yüksəkdir. Belə ki, bir dəqiqə ərzində bu ferment yüz milyonlarla zərərli radikalı zərərsizləşdirə bilir.

Oksigen kimyəvi cəhətdən fəal elementdir. Onun üçün -2 oksidləşmə dərəcəsi daha xarakterikdir. Oksigenin az xarakterik sayılan +1, +2, +4 və -1 oksidləşmə dərəcəsinə malik olduğu birləşmələri də məlumdur (O_2^{+1} F₂, O⁺² F₂, O⁺⁴[O₂], H₂O₂⁻¹).

Metal və qeyri-metallar oksigenlə müvafiq oksidlər əmələ gətirir. Kimyəvi xassələrinə görə oksidlər duzəmələgətirən və duzəmələgətirməyən olmaqla iki qrupa ayrılır. Duzəmələgətirməyən oksidlər sırasına CO, NO, N₂O və s. daxildir. Duzəmələgətirən oksidlər isə əsasi, turşu və amfoter oksidlərə bölünür.

Turşularla reaksiyaya daxil olub duz və su əmələ gətirən oksidlərə əsasi oksidlər deyilir. Əsasi oksidləri metallar əmələ gətirir. Bu oksidlərə uyğun gələn hidratlar əsaslardır (Na₂O – NaOH, CaO – Ca(OH)₂, CrO – Cr(OH)₂ və s.).

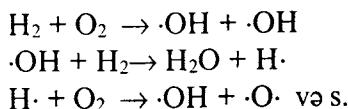
Əsaslarla reaksiyaya daxil olub duz və su əmələ gətirən oksidlər turşu oksidləri deyilir. Turşu oksidlərini əsasən qeyri-metallar əmələ gətirir. Bəzi dəyişkən valentli metalların yüksək oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn oksidlər də turşu oksidlərinə (MnO_3 , Mn_2O_7 , CrO_3 , V_2O_5 və s.) aiddir. Turşu oksidlərinə uyğun gələn hidratlar turşular olduğundan (SiO_2 - H_2SiO_3 , MnO_3 - H_2MnO_4 , Cl_2O_7 - $HClO_4$ və s.) onlara turşu anhidridləri də deyilir. Həm əsas, həm də turşularla reaksiyaya daxil olub duz və su əmələ gətirən oksidlərə amfoter oksidlər deyilir:



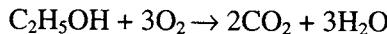
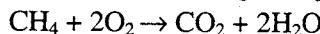
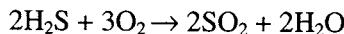
Elementlərin oksigenlə əmələ gətirdikləri birləşmələrə peroksid, superoksid, ozonid və suboksidlər də daxildir. Tərkibində O_2^{-2} anion olan birləşmələr peroksidlər, O_2^{-1} anion olan superoksidlər (KO_2 , NaO_2 və s.), O_3^{-1} anion olan isə ozonidlər (KO_3 , NaO_3 və s.) adlanır. Suboksidlərdə elektromüsbət atomlar öz aralarında birləşir (Hg_2O - civə-suboksid, C_3O_2 - karbon-suboksid).

d-Elementləri oksidlərinin çoxu qeyri-stexiométrik birləşmələrdir. Valent qaydasına tabe olmayan belə birləşmələrin bir qrupunun kristal qəfəsləri bir qayda olaraq sıx yerləşmiş oksid-ionlardan təşkil olunur və qəfəsin boşluqlarında metal ionları yerləşir. Qeyri-stexiométrik oksidlərin başqa bir qrupunun kristal qəfəsinin boşluqları artıq oksigenlə (stexiométrik oksigendən çox) dolmuş olur. Birinci qrup oksidlərə FeO_{1-x} ($x=0,05-0,10$), ikinci qrup oksidlərə isə UO_{2+x} ($x=0,00-0,30$) misal ola bilər.

Oksigen hidrogenlə də birləşir. Bu reaksiya zəncirvari reaksiya mexanizmi üzrə gedir:

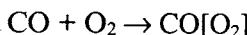


Bəzi mürəkkəb maddələr oksigendə yanır:



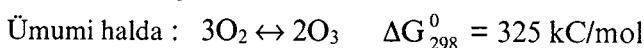
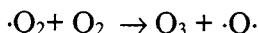
Qeyd etmək lazımdır ki, bir çox kimyəvi reaksiyalarda oksigen molekulu atomlarına dissosiasiya etmədən bir və ya iki elektron qəbul edir, bəzən də bir elektron itirir. Buna uyğun olaraq oksigen molekulu O_2^{-1} , O_2^{-2} və O_2^{+1} kimi molekulyar ionlara çevrilir.

A.N.Bax və Enqlər nəzəriyyəsinə görə oksidləşmə prosesləri iki mərhələ üzrə başa çatır. Əvvəlcə peroksid tipli aralıq birləşmə əmələ gəlir, sonra o, oksidləşən maddə ilə reaksiyanın son məhsuluna çevrilir:



Oksigenin allotrop şəkildəyişməsi ozondur. Onun molekulu üç oksigen atomundan ibarətdir. Ozonda atomlar arasındaki bucaq $116,5^\circ$, məsafə isə $0,1278 \text{ nm}$ -dir. Ozonda oksigenin birinin oksidləşmə dərəcəsi $+4$ -dür $[\text{O}^{+4}\text{O}_2]$. O, qaz halında göy, bərk halda (ərimə temperaturu -193°C) tünd bənövşəyi, maye halda (qaynama temperaturu -110°C) isə tünd göy rənglidir. Ozon xoş iyili, zəhərli və partlayıcı maddədir. Həvada 10^{-5} %-ə qədər ozonun olması həyat üçün təhlükəsiz sayılır. 0°C -də 100 həcm suda 49 həcm ozon həll olur. Ozon diamaqnit xassəlidir, polyarlığı $\mu=0,17 \cdot 10^{-29} \text{ KJ} \cdot \text{m}$ -dir.

Atomar oksigenin alınması ilə gedən reaksiyalarda ozon da alınır. Məsələn, suyun radiolizi və peroksidlərin parçalanması zamanı O_3 əmələ gəlir. Oksigendən ozonun alınması zəncirvari reaksiya üzrə baş verir:



Ozon flüorla suyun reaksiyası zamanı əlavə məhsul kimi alınır:

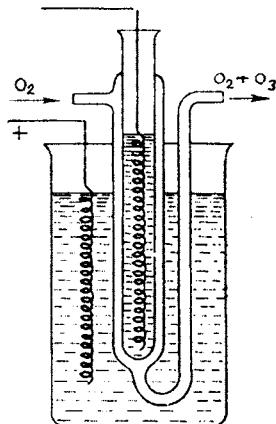
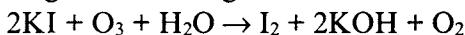
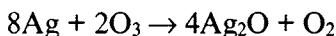


Sənayedə ozonu ozonatorlarda elektrik boşalmasının köməyi ilə alırlar (Şəkil 2.15).

Bu qayda ilə alınan ozon reaksiyaya daxil olmayan oksigenlə qarışmış olur. Qarışığın fraksiyalı distillə etməklə ozonu təmizləyirlər.

Atmosferdə ozon qaz boşalması zamanı, 10-30 km yüksəklikdə isə günəşin ultrabənövşəyi şüalarının təsirindən əmələ gəlir.

Ozon oksigenə nisbətən daha qüvvətli oksidləşdiricidir. Məsələn, adı şəraitdə gümüşü oksidləşdirir, kalium-yodidə təsir etdikdə yod ayrılır və s.



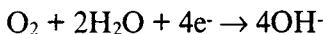
Şəkil 2.15. Ozonator

Axırıncı reaksiyadan ozonu miqrarı təyin etmək üçün istifadə edilir.

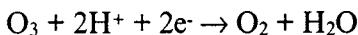
Ozonun oksigenə nisbətən daha qüvvətli oksidləşdirici olduğunu onların oksidləşmə-reduksiya potensiallarının qiymətini turş və neytral mühitdə müqayisə etməklə də görmək olar:



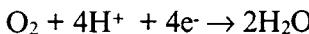
$$E^0 = 1,24 \text{ V}$$



$$E^0 = 0,401 \text{ V}$$



$$E^0 = 2,07 \text{ V}$$



$$E^0 = 0,815 \text{ V}$$

Tətbiqi. Oksigen xalq təsərrüfatının bütün sahələrində tətbiq olunur. Sənayedə nitrat və sulfat turşularının istehsalı, filizlərin yandırılması, bir çox üzvi maddələrin oksidləşdirilməsi bilavasitə oksigenin iştirakı ilə aparılır. Müxtəlif qazların (hidrogen, metan, etan, asetilen və s.) oksigendə yanmasından yüksək temperatur

(2500-3200°C) əldə edilir ki, bundan da qaynaq işlərində istifadə olunur. 95% oksigen və 5% karbon-dioksid qarışığı tibbdə karboğen adı ilə tətbiq olunur, kosmosda və su altında işləmək üçün işlədir. Metallurgiya proseslərini sürətləndirmək üçün külli miqdarda oksigen tələb olunur. Maye oksigenə başqa maddələr əlavə etməklə ondan partlayıcı maddələr hazırlanır. Bir çox təbii və fizioloji proseslər (çürümə, tənəffüs və yanma prosesləri) oksigenin iştirakı ilə əlaqədardır.

2.20. Kükürd

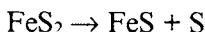
Kükürd insanlara qədim zamanlardan məlumdur. Elementin adı açıq-sarı mənasını verən «sira» sanskrit sözündə götürülmüşdür.

Təbiətdə tapılması. Kükürd təbiətdə həm sərbəst, həm də birləşmə şəklində tapılır. O yer qabığının kütlə ilə 5·10⁻² %-ni təşkil edir. Təbii kükürd dörd sabit izotopun $^{32}_{16}$ S (95,084%), $^{33}_{16}$ S (0,74%), $^{34}_{16}$ S (4,16%) və $^{36}_{16}$ S (0,016%) qarışığından ibarətdir. Onun süni yolla $^{31}_{16}$ S və $^{37}_{16}$ S radioaktiv izotoplari da alınmışdır.

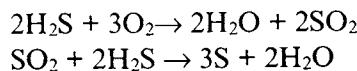
Təbiətdə kükürd sulfidlər – pirit FeS₂, sfalerit ZnS, qalenit PbS, xalkozin Cu₂S, xalkopirit CuFeS₂, kinovar HgS və sulfatlar – qlauber duzu Na₂SO₄·10H₂O, tenardit Na₂SO₄, gips CaSO₄·2H₂O və s. şəklində, eləcə də sərbəst halda rast gəlir. Kükürd zülalların, neftin və daş kömürün tərkibində də olur.

Alınması. Sərbəst halda tapılan kükürdü qum, gil və əhəngdaşı kimi boş sūxurlardan ayırmak üçün onu xüsusi avtoklavlarda əridirlər. Rusiyada avtoklav üsulu ilk dəfə 1896-cı ildə mühəndis K.Q.Patkanov tərəfindən tətbiq edilmişdir. Avtoklava 6 atm. təzyiqdə 140-150°C-ə qədər qızdırılmış su buxarı verdikdə kükürd əriyərək avtoklavın aşağı hissəsinə toplanır və vaxtaşırı boşaldılır.

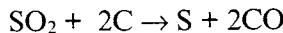
Piriti 600°C-də xüsusi sobalarda havasız şəraitdə qızdırıldıqda sərbəst kükürd ayrılır:



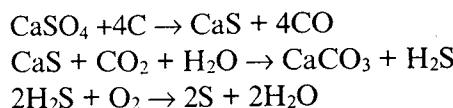
Sənayedə kükürd hidrogen-sulfiddən alınır. Bunun üçün H_2S və O_2 qarışığı $500^\circ C$ -də katalizator (fəal kömür və ya $Fe(OH)_3$) üzərindən keçirilir. Proses iki mərhələdə başa çatır:



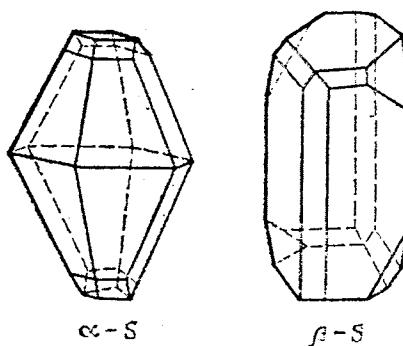
yaxud:



Sulfatlardan kükürdün alınması aşağıdakı reaksiyalara əsaslanır:



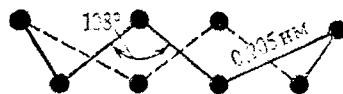
Xassələri. Kükürd sarı rəngli kristal maddədir, suda həll olmur, karbon-disulfiddə yaxşı həll olur, istiliyi və elektriqi pis keçirir, üç allotrop modifikasiya əmələ gətirir: rombik (α -S), prizmatik (β -S) və plastik, yaxud amorf kükürd (Şəkil 2.16). Təbii kükürd yalnız rombik kükürddən ibarətdir. Onu əridib tədricən soyutduqda prizmatik kükürdə çevrilir.



Şəkil 2.16. Kükürdün kristal formaları

Rombik kükürdü qaynama temperaturuna qədər qızdırıb dərhal soyutduqda qara rəngli plastik kükürd alınır. Adı

temperaturda kükürd tsiklik quruluşlu səkkiz atomlu molekul (S_8) şəklində olur.



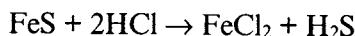
Qızdırıldıqda halqa tədricən qırılır:



Kükürd fəal qeyri-metaldır. O, birləşmələrdə $-2, +2, +4$ və $+6$ oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Kükürd yüksək temperaturda hidrogenlə birləşərək hidrogen-sulfid əmələ gətirir:



Laboratoriyyada hidrogen-sulfidi almaq üçün sulfidlərə duru xlorid turşusu ilə təsir edirlər:

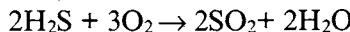
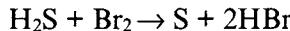
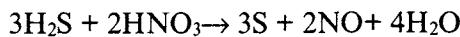


Hidrogen-sulfid rəngsiz, pis iyi, zəhərli qazdır, -60°C -də qaynır, -86°C -də donur, molekulu polyardır ($\mu=0,34 \cdot 10^{-29} \text{ Kl} \cdot \text{m}$), suda yaxşı həll olur (20°C -də 1 həcm suda 3 həcm H_2S həll olur), suda məhluluna hidrogen-sulfidli su deyilir, zəif ikiəsaslı turşudur:

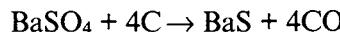
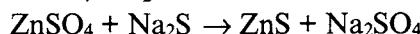
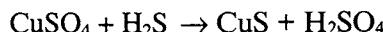
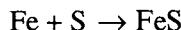


Hidrogen-sulfidli suyu saxladıqda sərbəst kükürd ayrıldığı üçün məhlulun rəngi bulanır.

Hidrogen-sulfid qüvvətli reduksiyaedicidir. Oksidləşdiricilərin təsiri ilə o, sərbəst kükürdə, kükürd-dioksidə və ya sulfat turşusuna qədər oksidləşə bilər:



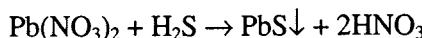
Sulfidləri metallarla kükürdün qarşılıqlı təsirindən, mübadilə reaksiyaları vasitəsilə və ya fəal metalların sulfatlarını karbonla reduksiya etməklə almaq olar:



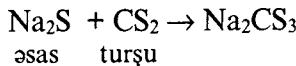
Qələvi və qələvi-torpaq metalların sulfidləri suda yaxşı həll olur və hidroliz nəticəsində mühit əsasi xassəli olur. Qeyri-metalların sulfidlərinin və bəzi amfoter sulfidlərin hidroliz reaksiyası axıra qədər gedir:



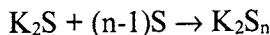
H_2S və sulfidlər üçün xarakterik reaksiya ikivalentli qurğuşun duzları ilə qara rəngli PbS çöküntüsü əmələ gətirməsidir.



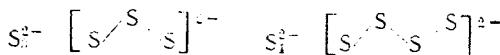
Əsasi və turşu xassəli sulfidlərin qarşılıqlı təsiri nəticəsində tioduzlar əmələ gəlir:



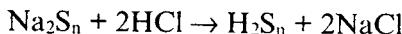
Suda həll olan sulfidlərin qatı məhlullarında kükürd həll olaraq polisulfidlər əmələ gətirir:



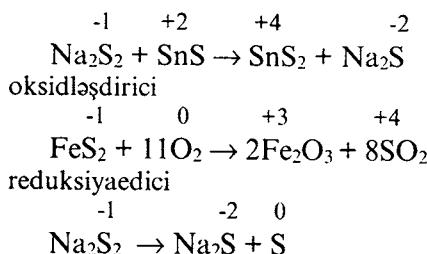
Polisulfid-ion zəncirvari quruluşa malikdir.



Polisulfidlərə xlorid turşusu ilə təsir etdikdə hidrogen-polisulfidlər (sulfanlar) H_2S_n ($n=2+23$) alınır:

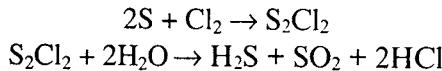


H_2S_2 hidrogen-peroksidin analoqududur. Onun duzlarından praktiki əhəmiyyət daşıyan piritdir FeS_2 . Onlar peroksidlər kimi həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici xassə daşıyır. Odur ki, polisulfidlər disproporsiya reaksiyasına daxil olur:



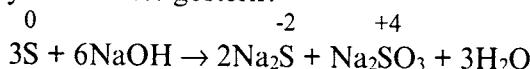
Polisulfidlərin bəziləri insektisid kimi tətbiq olunur. Məsələn, solbar adlı preparat tərkib etibarılı barium-sulfiddən ibarətdir.

Kükürd buxarlarını közərmış kömür üzərindən keçirdikdə karbon-disulfid əmələ gelir. Ərinmiş kükürdə xlorla təsir etdikdə kükürd-monoxlorid alınır və o asanlıqla hidroliz olunur:



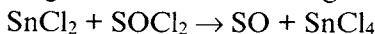
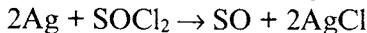
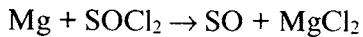
S_2Cl_2 kauçukun vulkanlaşdırılmasında tətbiq edilir. Kükürdün halogenlərlə SF_6 , SCl_2 , SCl_4 , SBr_4 tərkibli praktiki əhəmiyyəti olmayan birləşmələri də məlumudur.

Kükürdü qələvi məhlulu ilə qızdırıldıqda həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici xassə göstərir:

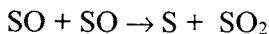


Kükürd bir sıra oksidlər əmələ gətirir.

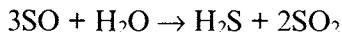
Kükürd-monooksid SO₂ tionil-xlorid buxarını maqnezium, ya-xud gümüş üzərindən keçirdikdə alınır. Reduksiyaedici olaraq qalay 2-xloriddən də istifadə olunur:



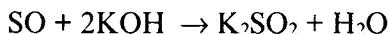
Kükürd-monooksid rəngsiz qazdır, -120°C-də kərpici-qırmızı rəngli mayeyə çevirilir və bu zaman dimer S₂O₂ formada olur, molekulları asanlıqla disproporsiya reaksiyasına daxil olur:



Kükürd-monooksid formal olaraq sulfoksil turşusunun (H₂SO₂) anhidridididir. Lakin ona su ilə təsir etdikdə bu turşu alınmir və reaksiya aşağıdakı kimi gedir:



Qələvilərin məhluluna kükürd-monooksidlə təsir etdikdə sulfoksilatlar əmələ gəlir:

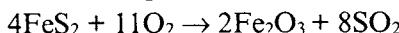
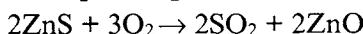
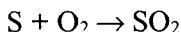


Kükürd-dioksid SO₂ rəngsiz, xarakter kəskin iyi, asanlıqla mayeləşən zəhərli qazdır, -75°C-də əriyir, -10°C-də qaynayır, maye buxarlandıqda -50°C-yə qədər soyuqluq əmələ gəlir, suda yaxşı həll olur (20°C-də 1 həcm suda 40 həcm SO₂ həll olur), polyar molekuldur ($\mu = 0,53 \cdot 10^{-29}$ Kl·m), quruluşu ozonun quruluşuna [SO₂, OO₂] oxşardır. Atomlar arasındaki rabitələr eyni qiymətli olduğu üçün kükürd-dioksid molekulunun quruluşunu aşağıdakı kimi göstərmək daha düzgündür. Bu halda ikiqat rabitəyə sərf edilən elektron cütlərinin biri üç atom arasında bərabər paylanmış olur və beləliklə üçmərkəzli rabitə yaranır:

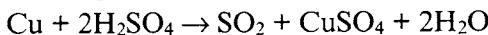
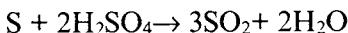
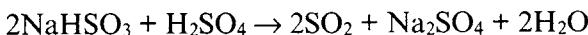


Burada kükürd atomu, ozonun molekulundakı mərkəzi oksigen atomu kimi, sp^2 -hibridləşmiş vəziyyətdədir.

Kükürd-dioksid sənayedə kükürdü və ya sulfidləri oksigendə yandırmaqla alınır:



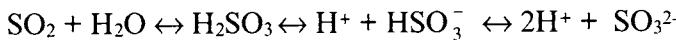
Laboratoriyada kükürd-dioksidi aşağıdakı reaksiyalarla almaq olar:



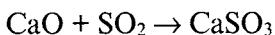
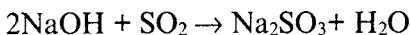
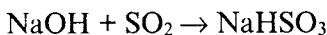
qatı

Kükürd-dioksid sulfat turşusunun istehsalında, az miqdarda isə yun və ipəyin ağardılmasında, eləcə də anbarlarda kif əleyhinə dezinfeksiyaedici kimi tətbiq edilir.

Kükürd-dioksidi suda həll etdikdə onun əsas hissəsi su ilə $SO_2 \cdot 7H_2O$ tərkibli hidrat, az hissəsi isə sulfit turşusu əmələ gətirir:



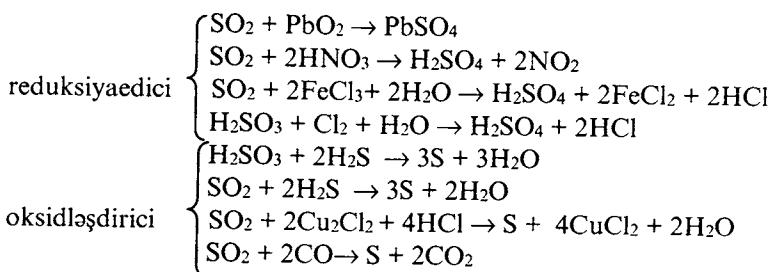
Sulfit turşusu davamsızdır, yalnız məhlulda mövcuddur, qızdırıldıqda SO_2 və suya parçalanır, zəif elektrolitdir, ikiəsaslı turşular ($K_1=2 \cdot 10^{-2}$, $K_2=6 \cdot 10^{-8}$) kimi iki cür duz əmələ gətirir, normal duzlari sulfitlər, turş duzlari hidrosulfitlər adlanır. Bu duzları hidroksidlərə və ya yüksək temperaturda əsasi oksidlərə SO_2 ilə təsir etməklə almaq olar:



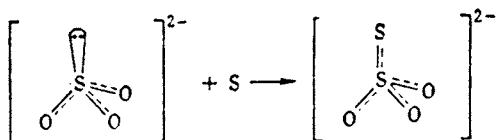
Fəal metalların sulfitlərini közərtdikdə disproporsiya reaksiyası nəticəsində sulfid və sulfatlar əmələ gəlir:



Kükürd-dioksid və sulfit turşusu molekulunda kükürdün oksidləşmə dərəcəsi +4 olmaqla aralıq vəziyyət təşkil etdiyindən, onlar kimyəvi reaksiyalarda reduksiyaedici və ya oksidləşdirici xassə daşıyır. Onların bu xassəsinə aşağıdakı misalları göstərmək olar:

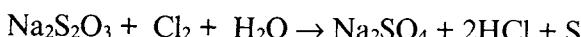


Natrium-sulfit məhlulunu kükürdlə qızdırıldıqda, yaxud natrium-disulfidi havanın oksigeni ilə oksidləşdirildikdə natrium-tiosulfat alınır:

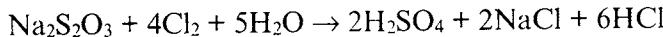


Natrium-tiosulfat məhluldan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ şəklində ayrıılır. O, tiosulfat turşusunun duzudur. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ qüvvətli turşudur ($K_2=2 \cdot 10^{-2}$). Otaq temperaturunda H_2O , SO_2 və sərbəst kükürdə parçalanır.

Natrium-tiosulfat qüvvətli reduksiyaedicidir:



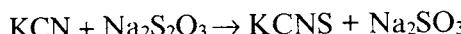
Bu reaksiyadan parçaların ağardılmasında istifadə olunan xlorun artıq miqdarının udulması üçün istifadə olunur (antixlor). S^{2-} xlorun artıq miqdarında S^{+6} -ya qədər oksidləşir:



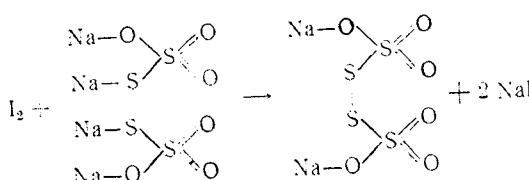
Natrium-tiosulfat tibbdə və fotoqrafiyada fiksaj adı ilə tətbiq edilir. Onun məhlulu ilə fotokağızı və fotolenti işlədikdə işığa qarşı davamlı olur. Natrium-tiosulfatın fotoqrafiyada tətbiqi aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır:



Halogenlərlə və sianidlərlə zəhərləndikdə natrium-tiosulfat məhlulundan istifadə olunur:

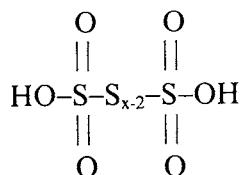


Natrium-tiosulfatın yodla reaksiyasından natrium-tetrationat alınır:

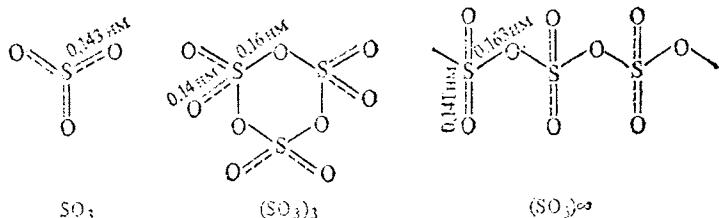


Analitik kimyada yodometriya həcmi analiz üsulu bu reaksiyaya əsaslanır. Yodometrik analiz ilə müxtəlif oksidləşdiricilərin miqdarı təyin olunur. Bu məqsədlə oksidləşdiricilərə əvvəlcə kalium-yodid məhlulu ilə təsir edilir. Reaksiyadan ayrılan yod nişastanın (indikator) iştirakı ilə natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrlənir.

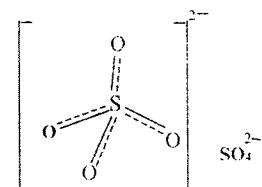
Natrium-tetrationat polition turşularından ($\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6 \quad x>2$) olan tetration turşusunun duzudur. $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ aşağıdakı quruluşa malikdir:



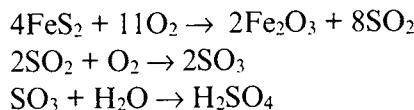
Kükürd-trioksid SO_3 . Kükürd 6-oksidin iki modifikasiyası məlumdur. Bunlardan $\alpha\text{-SO}_3$ sıxlığı $1,92 \text{ g/sm}^3$ olan və $44,8^\circ\text{C}$ -də qaynayan uçucu mayedir, 170°C -də bərkiyərək buzu xatırladan kristallar əmələ gətirir. Kükürd-trioksidin molekullarında SO_2 molekulunda olduğu kimi, kükürd atomu sp^2 - hibridləşmiş vəziyyətdədir. Bununla əlaqədar olaraq, molekuldakı atomların dördü də eyni müstəvi üzərində yerləşir və onlar arasındaki bucaq 120° təşkil edir. $\alpha\text{-SO}_3$ trimer tsiklik molekullardan ibarətdir. Onu saxlaşdıqda polimer $\beta\text{-SO}_3$ formaya keçir:



Kükürd-trioksid su ilə birləşərək sulfat turşusu əmələ gətirir. Sulfat turşusu su ilə hidrat əmələ gətirdiyindən külli miqdarda istilik ayrıılır. Ona görə də suyu turşuya tökmək olmaz. Sulfat ionu tetraedr formasındadır, bütün rabitələrin uzunluqları və rabitələr arasındakı bucaqlar eyni qiymətlidir.



Sulfat turşusu sənayedə iki üsulla – kontakt və nitroz üsulları ilə alınır. Onun kontakt üsulu ilə alınması aşağıdakı reaksiyalara əsaslanır:



Kontakt üsulunda piritin yandırılmasından alınan kükürd-dioksid katalizatorun zəhərlənməməsi üçün kənar qarışqlardan təmizlənir və kontakt aparatına verilir. Aparatın içərisi katalizatorla doldurulmuş şəbəkəli rəflərdən ibarətdir (hazırda katalizator kimi platin əvəzinə daha ucuz olan vanadium 5-oksid tətbiq edilir). Kükürd qazı kontakt aparatında 450°C -də havanın oksigeni ilə

kükürd-trioksidə çevrilir. Alınan kükürd-trioksid uducu qüllələrə (adsorberlərə) verilir və burada qatı (95%-li) sulfat turşusunda həll olaraq oleum (latınca yağı deməkdir) əmələ gətirir. Oleumun tərkibində 18-20% artıq SO_3 olduqda monohidrat adlanan 100%-li sulfat turşusu alınır. Kontakt üsulu ilə alınan turşunun qatılığı 92,5% olur. Qatılığı 92-96% olan sulfat turşusuna kuporos yağı deyilir (əvvəllər H_2SO_4 dəmir kuporosundan FeSO_4 alınır).

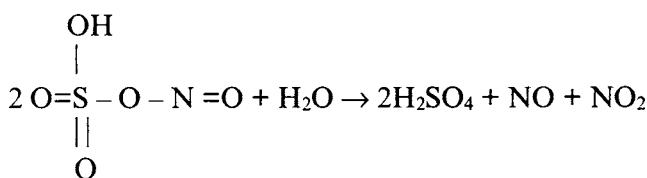
Nitroz üsulu ilə sulfat turşusunun alınması prosesində kükürd-dioksid kükürd-trioksidə çevirmək üçün katalizator olaraq azot-monoooksid tətbiq edilir. Katalizator öz növbəsində havanın oksigeni ilə azot -dioksidə çevrilir. Sonrakı mərhələdə NO_2 kükürd-dioksid kükürd -trioksidə qədər oksidləşdirir və proses suyun iştirakı ilə aparıldığı üçün sulfat turşusu alınır:



Alınan sulfat turşusu qülləyə verilir və burada azot oksidləri ilə birləşərək nitrozil-sulfat turşusuna HSNO_5 çevrilir:

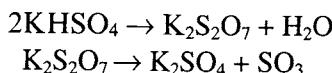


Nitrozil-sulfat turşusu sulfat turşusunda yaxşı həll olur və alınan məhlul nitroza adlanır. Buradan da “nitroz üsulu” adı əmələ gəlmişdir. Nitroza su və isti kükürd-dioksidlə qarşılıqlı təsirdə olduğuda aşağıdakı proseslər gedir:



Nitroz üsulu ilə alınan turşunun qatılığı 75% olur. Turşuda arsen birləşmələri, N_2 və SeO_2 kimi kənar qarışıqlar olduğu üçün ondan əsas etibarilə mineral gübrələrin istehsalında və başqa texniki məqsədlər üçün istifadə edirlər.

Təmiz sulfat turşusu yağıbənzər, ağır, rəngsiz, $10,4^{\circ}\text{C}$ -də kris-tallaşan, 340°C -də qaynayan mayedir. Satışda sulfat turşusu 98%-li ($d = 1,84 \text{ g/sm}^3$) məhlul və monohidrat şəklində olur. Kükürd-trioksidin sulfat turşusunda həll olması təkcə fiziki proses deyil. O, qismən reaksiyaya daxil olaraq pirosulfat turşusu $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ əmələ gətirir. Tərkibində 45% kükürd-trioksid olan oleum pirosulfat turşusundan ibarətdir. Oleumu soyutduqda pirosulfat turşusu rəngsiz kristallar şəklində çökür. Onun duzlarına pirosulfatlar və ya disulfatlar deyilir. Bunlardan kalium-pirosulfatı almaq üçün kalium-hidrosulfat qızdırılır. Temperaturun təsirini davam etdiridikdə kalium-pirosulfat parçalanır:



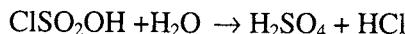
Pirosulfat turşusuna hidrogen-xlorid ilə təsir etdikdə o, turşuda həll olmuş kükürd -trioksid ilə birləşib xlorsulfon turşusu əmələ gətirir:



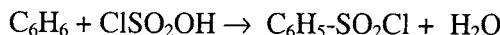
Xlorsulfon turşusunu, oleum ilə natrium-xloridi birlikdə qızdırıldıqda və ya qatı sulfat turşusuna fosfor-pentaxlorid ilə təsir etməklə də almaq olar:



Xlorsulfon turşusu kəskin iyi, ağır ($d=1,8 \text{ g/sm}^3$) və havada tüstülənən mayedir, -80°C -də əriyir, 152°C -də qaynayırlar, tam hidroliz olunur:

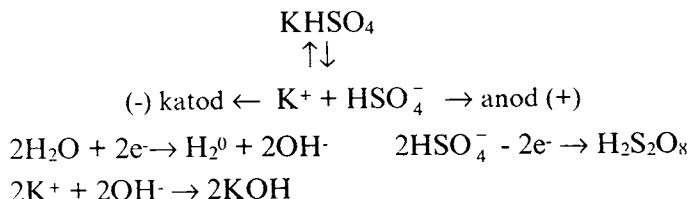


Xlorsulfon turşusundan tüstü pərdəsi yaratmaq üçün və üzvi sintezdə sulfoxloridlərin alınmasında istifadə olunur:



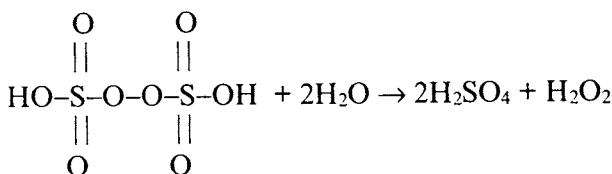
Xlorsulfon turşusunu polad qablarda saxlayır və daşıyırlar. Kükürdün $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ tərkibli persulfat (peroksodisulfat) turşusu

da məlumdur. Bu turşu kalium-hidrosulfatın qatı məhlulunu elektroliz etdikdə anod ətrafında toplanır:



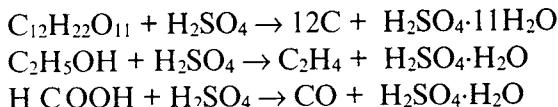
Katod və anod sahələri bir-birindən diafraqma ilə ayrılmadıqda kalium-persulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ əmələ gəlir. Sulfat turşusunun 50%-li məhlulunu elektroliz etdikdə persulfat turşusu alınır.

Persulfat turşusunu suda həll etdikdə hidrogen-peroksid əmələ gəlir:



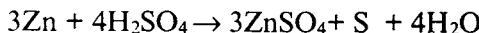
Persulfat turşusu və onun duzları – persulfatlar $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8, (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ peroksidlər kimi qüvvətli oksidləşdiricidir.

Qatı sulfat turşusunu suda həll etdikdə hidratlaşır ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) və bu zaman çoxlu istilik ayrıılır. Bu xassəsinə görə qatı sulfat turşusundan suuducu kimi istifadə edirlər. Odur ki, şəkərə və başqa üzvi maddələrə qatı sulfat turşusu ilə təsir etdikdə onlar kömürləşir, bəziləri isə karbonun başqa birləşmələrinə çevrilir:

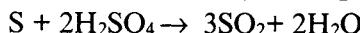


Sulfat turşusu qüvvətli ikiəsaslı turşudur ($K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1.2 \cdot 10^{-2}$). Duru sulfat turşusu digər duru turşuların ümumi xassələrinə uyğun reaksiyalara daxil olur. Qatı sulfat turşusu qüvvətli oksidləşdiricidir. Metalların fəallığından, turşunun qatı-

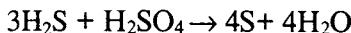
lığından və temperaturdan asılı olaraq qatı sulfat turşusunda kükürd müxtəlif oksidləşmə dərəcələrinə qədər reduksiya olunur:



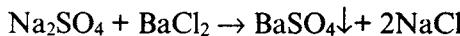
Qatı sulfat turşusu bəzi qeyri-metallarla qarşılıqlı təsirdə olur:



Qatı sulfat turşusu sulfid, bromid və yodid ionlarını sərbəst kükürd, brom və yoda qədər oksidləşdirir:

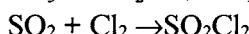
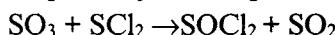
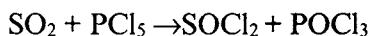


Sulfat ionu SO_4^{2-} barium ionu Ba^{2+} ilə suda və turşularda həll olmayan ağ rəngli çöküntü əmələ gətirir. Buna əsasən sulfat ionu vəsfli təyin olunur:

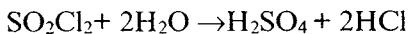
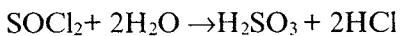


Sulfat turşusu geniş tətbiq olunur. Ondan gübrələrin, sulfatların, insektofungisidlərin, süni liflərin, plastik kütlələrin, dərman və partlayıcı maddələrin istehsalında istifadə edirlər. Sulfat turşusu yeyinti, bəzək, toxuculuq və gön-dəri sənayesində də tətbiq olunur.

Kükürdün tionil-xlorid SO_2Cl_2 və sulfuril-xlorid SOCl_2 kimi oksoxloridləri praktiki əhəmiyyət daşıyır. Onlar aşağıdakı reaksiyalar əsasında alınırlar:



Sulfuril-xlorid və tionil-xlorid aşağıdakı tənliklər üzrə hidroliz olunur:



Hidroliz reaksiyalarına əsasən aydın olur ki, SOCl_2 sulfit turşusunun, SO_2Cl_2 isə sulfat turşusunun xloranhidrididir.

Tətbiqi. Kükürd toz halında (kükürd çiçayı) və ya suda suspenziya şəklində kənd təsərrüfatında ziyanvericilərə qarşı mübarizədə tətbiq edilir. Ondan kibrit, qara barit, sulfat turşusunun istehsalında, kauçukun vulkanlaşdırılmasında, müxtəlif dərmanların hazırlanmasında və başqa məqsədlər üçün istifadə edilir.

2.21. Selen yarımqrupu

Selen yarımqrupunu selen, tellur və polonium p-elementləri təşkil edir. Atomlarının valent elektronlarının yerləşdiyi təbəqə s^2p^4 quruluşludur. Odur ki, kimyəvi reaksiyalarda kükürd kimi -2, +2, +4 və +6 oksidləşmə dərəcəsi göstərir.

Qeyd etmək lazımdır ki, p-elementlərin atom radiusu artıqca p-orbitalları ilə hibridləşmədə s-orbitalın iştirakı getdikcə az xarakterik olur. Belə ki, kükürd üçün davamlı olan sp^3 -hibridləşmə hələ selen və tellur üçün az davamlıdır. Buna görə də selen yarımqrupu elementləri birləşmələrinin oksidləşdirici xassəsi, onların reduksiyaedici xassasından qüvvətlidir. Məsələn, kükürdün SO_2 , H_2SO_3 birləşmələri kimyəvi reaksiyalarda əsasən reduksiyaedici kimi iştirak etdikləri halda, selen və tellurun uyğun birləşmələrinin oksidləşdirici xassəsi daha xarakterikdir. Selen yarımqrupu elementlərinin bəzi xassələri 2.7-ci cədvəldə verilmişdir.

Tellur 1782-ci ildə Müller fon Reykensteyn tərəfindən kəşf edilmişdir. Bununla belə onun yeni element olduğunu 16 il sonra alman kimyaçısı M.Klaprot sübut etmiş və elementə tellur adı vermişdir (tellus latınca yer deməkdir).

Selen 1817-ci ildə isveç alimi Berzelius tərəfindən kəşf edilmiş və yunanca ay deməkdir. Ay yerin peyki olduğu kimi selen də xassə etibarilə tellura oxşar olduğu üçün belə adlandırılmışdır.

Poloniumu Mariya Sklodovskaya-Küri 1898-ci ildə uran filizlərini tədqiq etdikdə kəşf etmiş və öz vətəni Polşanın şərəfinə polonium adlandırmışdır.

Təbiətdə tapılması. Selen və tellur səpələnmiş, polonium isə nadir elemndir. Selen yer qabığının kütlə ilə $8 \cdot 10^{-5}$ %-ni, tellur $1 \cdot 10^{-7}$ %-ni, polonium isə $2 \cdot 10^{-14}$ %-ni təşkil edir. Selen və tellur təbiətdə misin, qurğunun, sinkin sulfidləri ilə və piritlə birlikdə rast gəlir. Pirit selenlə daha zəngindir. Onun tərkibində 0,08%-ə qədər selen olur.

Selenin minerallarından naumannit Ag_2Se , evkayrit AgCuSe , klaustalit PbSe , berselionit Cu_2Se (Berseliusun şərəfinə adlan-dırılmışdır) və s.-ni göstərmək olar.

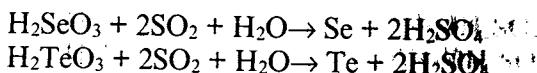
Tellurun təbiətdə selənə nisbətən az yayılmasına baxmayaraq mineralları daha çoxdur. Bunlardan kalaverit AuTe_2 , silvanit AgAuTe_2 , kesent Ag_2Te , altant PbTe , koloradit HgTe və başqa-larıdır.

Selenin nisbi atom kütləsi 74, 76, 77, 78, 80 və 82 olan 6 izotopu vardır. Bunlardan ən çox yayılmış ^{80}Se (49,82%) izotopudur. Radioaktiv izotoplardan yarımparçalanma dövrü 127 gün olan selən – 75 radioizotop indikator kimi praktiki əhəmiyyət daşıyılır.

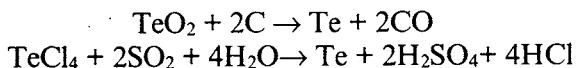
Tellurun məlum olan 22 izotopundan nisbi atom kütləsi 120, 122, 123, 124, 125, 126, 128 və 130 olan 8 izotopu davamlıdır. Bunlardan ən çox yayılan ^{128}Te (31,79%) və ^{130}Te (34,48%) izotoplardır.

Poloniumun nisbi atom kütləsi 192 ilə 218 arasında dəyişən 27 izotopu məlumdur. Bunlardan yaşama müddəti ən çox olan polonium – 209 izotopunun yarımparçalanma dövrü 103 gündür.

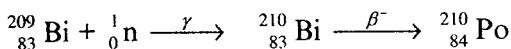
Alınması. Misin elektrokimyəvi üsulla təmizlənməsi prosesində vannanın dibinə çökən kütlənin tərkibində mis, qızıl, gümüş və s. metallarla yanaşı selən və tellur da olur. Kütləni sobada əridərək içərisindən hava keçirdikdə, qızıl və gümüşdən başqa, qarışıqdakı metallar oksidləşir. Bu zaman selən və tellurun əmələ gətirdiyi uçucu oksidlər (SeO_2 , TeO_2) xüsusi qəbul edicidə toplanır. Onları suda həll etdikdə əmələ gələn selenit və tellurit turşulatını kükür-dioksid ilə reduksiya edirlər:



Proses qatı xlorid turşusu mühitində aparılır və əvvəlcə selən çökür. Turşunu çox durulaşdırıldıqda tellur ayrılır. Telluru aşağıdakı reaksiyalar əsasında da almaq olar:



Poloniumu almaq üçün bismut-209 izotopunu atom reaktorlarında neytronla bombardman edirlər:



Bismut-209 izotopunu nüvə sintezi aparılan qurğuda - siklotronda protonlarla bombardman etdikdə poloniumun ən davamlı izotopu ${}_{84}^{209}\text{Po}$ alınır. Prosesdə poloniumla birlikdə qurğunun da əmələ gəldiyindən və polonium-210 izotopunun praktiki əhəmiyyəti böyük olduğundan birinci üsul daha əlverişlidir.

Xassələri. Selen yarımqrupu elementlərinin metalliq xassəsi Se - Te - Po sırasında getdikcə artır. Belə ki, həmin qrupda yerləşən oksigen və kükürd dielektrik olduğu halda, Se və Te yarımkəciri, Po isə metal keçiriciliyinə malikdir. Selen bir neçə allotropik şəkildə mövcuddur. Bunlardan ən davamlı qırmızı-qonur rəngli amorf selen və boz selendir. Boz selen metal parlaqlığına malik olan kövrək kristal maddədir, yarımkəciriçidir.

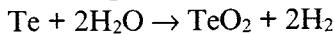
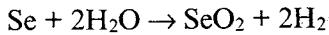
Selenin bütün modifikasiyaları qeyri-üzvi polimerdir. Bunlardan boz selen daha ətraflı öyrənilmişdir. O, bir-birinə paralel şəkildə düzülmüş vintşəkilli makromolekullardan ibarətdir. Bunlar əsas etibarilə molekularası qüvvələr və qismən metəl rabitəsi ilə birləşir. Zənciri təşkil edən selen atomları arasında isə kovalent rabitə təsir göstərir.

Selenin karbon-disulfiddə nisbi molekul kütləsi 631,68-dir. Bu ədəd onu göstərir ki, selen hətta bu halda atom şəklində deyil, səkkizatomlu molekullardan ibarətdir. Selenin buxarları 900°C -də altiatomlu, 1000°C -də ikiatomlu molekullardan, 1500°C -də isə ayrı-ayrı atomlardan ibarətdir.

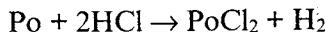
Tellur amorf halda tünd qırmızı, kristal halda isə gümüşü-ağ rəngdə olur. Kristal tellur xarici görünüşünə görə metala bənzəyir və yarımkəciriçidir, kövrək olduğu üçün onu asanlıqla toz halına salmaq olur. Tellurun atomları kristalda kovalent rabitə ilə birləşmiş zəncirlərdən ibarətdir. Odur ki, kristal tellur da, selen kimi, polimerdir. Amorf tellur amorf selenə nisbətən az davamlıdır və 250°C -də kristal formaya çevrilir.

Polonium gümüşü-ağ rəngli yumşaq metaldır. Fiziki xassələrinə görə bismuta və qurmuşuna oxşayır.

Selen amorf halda və qızdırıldıqda, tellur isə adı şəraitdə sudan hidrogeni çıxarır:



Selen və tellur duru turşularda həll olmur, polonium isə xlorid turşusundan hidrogeni çıxarır:



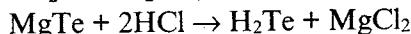
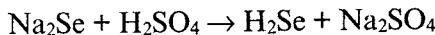
Selen və tellur qatı nitrat turşusunda həll olduqda H_2SeO_3 və H_2TeO_3 əmələ gətirir. Poloniumun qatı nitrat turşusu ilə reaksiyası aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



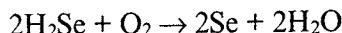
Selen və telluru qələvi məhlullarında qaynatıldıqda disproportiya reaksiyası baş verir:



Selen və tellur hidrogenlə hidrogen-selenid (-65°C-də əriyir, -42°C-də qaynayır) və hidrogen-tellurid (-49°C-də əriyir, -20°C-də qaynayır) əmələ gətirir, hər ikisi pis iyli, zəhərli qazdır. Hidrogen-selenidi 400°C-də elementlərindən sintez etməklə almaq olar. Hidrogen-tellurid isə dolayı yolla alınır. Hidrogenli birləşmələri selenid və telluridlərə su və ya turşularla təsir etdikdə alınır:

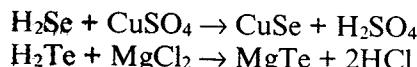


Hidrogen-selenid və hidrogen-tellurid suda həll edildikdə müvafiq turşular əmələ gəlir, suda həllolma qabiliyyəti təxminən hidrogen-sulfidinkı kimi dir, məhlulda havanın oksigeni ilə oksidləşir:



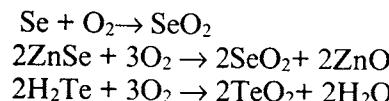
H_2S , H_2Se və H_2Te turşularının birinci pillə üzrə dissosiasiya sabiti getdikcə arttığı üçün ($K_{H_2S} = 9 \cdot 10^{-8}$, $K_{H_2Se} = 1 \cdot 10^{-1}$, $K_{H_2Te} = 2 \cdot 10^{-3}$) H_2Se və H_2Te turşuları H_2S turşusuna nisbətən qüvvətlidir. Həmین sırada onların reduksiyaedici xassəsi artır.

H_2Se turş və normal duz, H_2Te isə yalnız normal duz əmələ gətirir. Bu duzlar (selenidlər, telluridlər) xassələrinə görə sulfidlərə oxşayır. Onları almaq üçün metalların həll olan duzlarının məhlullarına H_2Se və ya H_2Te ilə təsir edirlər:

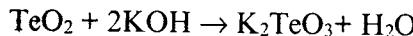


H_2Se və H_2Te su və hidrogen-sulfiddən fərqli olaraq endoter-mik birləşmələr olduğu üçün onları zəif qızdırıldıqda, H_2Po isə əmələ gələn kimi parçalanır.

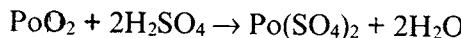
Selen, tellur və polonium oksigenlə SeO_2 , SeO_3 , TeO_2 , TeO_3 və PoO_2 tərkibli oksidlər əmələ gətirir. Bunlardan SeO_2 və TeO_2 aşağıdakı reaksiyalar əsasında alınır:



Selen 4-oksid və tellur 4-oksid turşu oksididir, kristal maddə-lərdir: SO_2 – SeO_2 – TeO_2 – PoO_2 sırasında onların turşu oksidi xassəsi getdikcə zəifləyir, SeO_2 turşu oksidi olduğu halda, TeO_2 amfoter oksiddir, qələvilərlə təsir etdikdə tellurit turşusunun duzları əmələ gelir:



Polonium 4-oksid qələvilərlə yalnız ərintidə reaksiyaya daxil olur, turşularla təsir etdikdə isə özünü əsasi oksid kimi aparır:

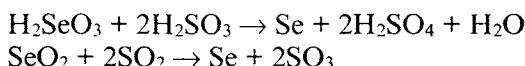


Tellurit turşusu duru məhlul halında mövcuddur. Selenit və tellurit turşularını selen və tellura qatı nitrat turşusu ilə təsir etdikdə almaq olar:

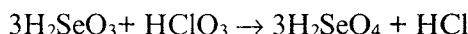


Selenit turşusu sərbəst halda bərk maddədir, 70°C -də susuzlaşır, H_2SO_3 – H_2SeO_3 – H_2TeO_3 sırasında turşunun qüvvəsi zəifləyir. Bu turşular üçün K_1 uyğun olaraq $2 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-3}$ və $3 \cdot 10^{-6}$ -dir.

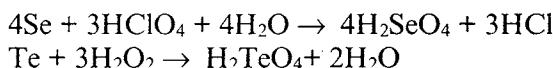
Kimyəvi reaksiyalarda kükürdün dördivalentli birləşmələri əsasən reduksiyaedici xassə göstərdikləri haldə, SeO_2 , TeO_2 və on-lara uyğun gələn turşular oksidləşdirici xassə daşıyır:



Selen 4-oksid, tellur 4-oksid və onların turşuları yalnız qüvvətli oksidləşdiricilərlə qarşılıqlı təsirdə reduksiyaedici xassə göstərir və reaksiya nəticəsində selenat və tellurat turşusu alınır:



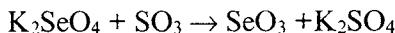
Selenat və tellurat turşularını aşağıdakı reaksiya tənlikləri üzrə də almaq olar:



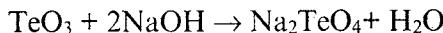
Selenat turşusunun anhidridi ağ rəngli bərk maddədir, şüşəyə-bənzər və asbestşəkilli olmaqla iki formada mövcuddur, suda yaxşı həll olur, qüvvətli oksidləşdiricidir, 180°C -də parçalanır:



Selen 6-oksidi almaq üçün kalium-selenata SO_3 ilə təsir edirlər:



Tellur 6-oksid də iki formada olur, suda praktiki olaraq həll olmur, sarı rəngli forması qələvilərin qatı məhlulunda, boz rəngli forması isə qələvilərdə yalnız közərtdikdə həll olur, hər iki halda tellurat turşusunun duzları əmələ gəlir:



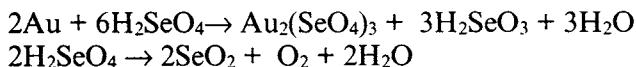
Selenat turşusu kristal maddədir, suda istənilən nisbətdə həll olur, qüvvətli turşudur, üzvi maddələri kömürləşdirir, duzları selenatlar adlanır və sulfatlara oxşayır, məsələn, onun BaSeO_4 və PbSeO_4 duzları suda həll olmur, zəy tipli ikiqat duzlar əmələ gətirir.

Selenat turşusu qüvvətli oksidləşdiricidir. Onun bu xassəsini aşağıdakı reaksiya tənliyində görmək olar:



Reaksiyanın başlanğıcında atomar xlor alındığı üçün H_2SeO_4 ilə HCl qarışığı qüvvətli oksidləşdirici olmaqla qızıl və platini oksidləşdirir.

Selenat turşusu isti halda qızılı oksidləşdirir. Turşunu qızdırıldıqda isə parçalanır:



Tellurat turşusu kristal maddədir, suda az həll olur, zəif turşudur, məhluldan ortotellurat turşusu şəklində ayrılır. Bu turşunun Ag_6TeO_6 və Hg_3TeO_6 duzları məlumdur. Ortotellurat turşusunu qızdırıldıqda iki molekul su itirərək ikiəsaslı metatellurat turşusuna H_2TeO_4 çevirilir.

Selen, tellur və polonium halogenlərlə bir sıra birləşmələr əmələ gətirir və bu birləşmələri elementlərindən sintez etməklə almaq olar. Bunlardan Se_2Cl_2 , Se_2Br_2 , SeF_4 , TeCl_2 , TeBr_2 , TeF_4 , TeF_6 , PoCl_2 və s. göstərmək olar. Selenin və tellurun birləşmələri zəhərlidir.

Tətbiqi. Selenin modifikasiyalarından boz selen p-növülü yarımkəcəricidir (deşik keçiriciliyi). Eyni tip yarımkəcəricilərin köməyi ilə cərəyanı gücləndirmək və ya ondan düzləndirici kimi istifadə etmək olmur. Dəyişən cərəyan yarımkəcəricilərin iki müxtəlif p- və n-növünün sərhəddində sabit cərəyanaya çevirilir. Odur ki, selen düzləndiricilərində elementar selenin səthinə n-tipli yarımkəcərici – CdS təbəqəsi də çəkilir.

Selendən günəş batareyalarında, fotoelementlərdə, müxtəlif işıq mənbələrinin gücünü ölçməkdə, fotoeksponometrlərdə və s. istifadə olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, selen və sezium fotoele-

mentlərinin iş prinsipi eyni deyil. Seziuma işıqla təsir etdikdə elektron ayrıılır. Selenə işıqla təsir etdikdə isə deşiklər çıxalır və selenin öz keçiriciliyi artır. Birinci hadisə xarici, ikincisi isə daxili fotoeffekt adlanır.

1938-ci ildə amerikalı mühəndis Karlson selen fotoqrafiyası üsulunu təklif etmişdir və buna kseroqrafiya və ya elektroqrafiya deyilir. Bu üsulla istənilən orijinalın (jurnal səhifəsi, qrafik, sxem və s.) nümunəsini cəmi 1,5-2 dəqiqə müddətində hazırlamaq mümkündür.

Müəyyən edilmişdir ki, görmə qabiliyyəti gözdə olan selenin miqdardından asılıdır. Məsələn, bu miqdardan qartalın gözündə insana nisbətən 100 dəfədən çox olduğundan, onun görmə qabiliyyəti da-ha itidir. Görmə qabiliyyətinin elementar selenlə əlaqəsi haqqında ilk dəfə akademik H. Abdullayev hələ 1952-ci ildə qeyd etmişdir.

Selenin əsas tətbiq sahələrindən biri də şüşə sənayesidir. Qumun tərkibində dəmir 2-oksid olduqda alınan şüşə yaşıl rəngli olur. Şuşəyə selen əlavə edildikdə (hər ton şüşəyə 100 q hesabı ilə) rəngsizləşir. Selenin miqdarını artıq götürdükdə qırmızı, 0,6% Se və 0,1% CoCO_3 əlavə edildikdə isə qara rəngli şüşə alınır.

Rezinə kükürdlə birlikdə az miqdarda selen qatıldığda onun temperatura, oksidləşməyə qarşı davamlılığı və elastikliyi artır.

Tellur yarımkəcəricidir. GaAs birləşməsinə tellur əlavə edildikdə onun elektrikkeçiriciliyi artır. Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 birləşmələrindən termoelektrik generatorlarında istifadə olunur. CdTe günəş batareyalarının, lazerlərin, radioaktiv hesablayıcıların hazırlanmasında tətbiq olunur.

Qurğusuna az miqdarda tellur qatıldığda onun möhkəmliyi və kimyəvi davamlılığı kəskin surətdə artır. Sulfat turşusu istehsalında işlədilən qurğuların daxili səthinə qurğun-tellur (0,5%-ə qədər tellur) təbəqəsi çəkildikdə onun istismar müddəti qurğunundan hazırlanmış qurğulara nisbətən iki dəfə artır. Şuşəyə az miqdardır tellur əlavə edildikdə qəhvəyi rəngli olur. Kauçukun vulkanlaşdırılmasında bəzən tellurdan da istifadə olunur.

Selenid və telluridlərin bir çoxu, məsələn, ZnSe, PbSe, CdTe, HgTe, PbTe və s. termoelement və günəş batareyalarında yarımkəcərici kimi tətbiq edilir.

Polonium-210 izotopu özündən α -hissəciklər şüalandırır və bu zaman külli miqdarda enerji ayrılır. Odur ki, polonium-210 izotopu süni peyklərin enerji qurğularında tətbiq edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, polonium – 210 izotopu plutonium – 238 , stronsiun – 90, serium – 144 və kürium – 244 kimi enerji mənbələrinə nisbətən daha çox enerji xaric edir. Əmələ gələn enerji hesabına poloniumun özünün əriməməsi üçün, onu qurğuşun qutuya qoyurlar. Ərintinin ərimə temperaturu (600°C) bu halda hər iki metalin ərimə temperaturundan yüksək olur.

2.22. VII A qrup elementləri

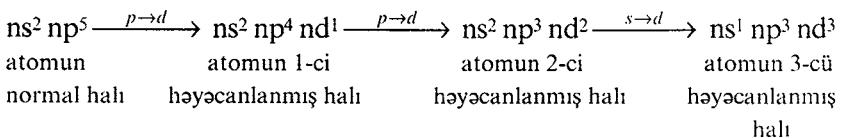
Dövri sistemin VII A qrupuna flüor, xlor, brom, yod və astat p-elementləri daxildir (bu qrupa hidrogen də daxildir, lakin s-elementi kimi əvvəldə verilmişdir). Metallarla duz əmələ götürdikləri üçün onlara halogenlər (yunanca duzəmələğətirən) adı verilmişdir.

Cədvəl 2.8
VII A qrup elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri	F	Cl	Br	I	At
Valent elektronları	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
Nisbi atom kütləsi	18,99	35,45	79,91	126,90	210
Atom radiusu, nm	0,064	0,099	0,114	0,133	-
İon (E^{-1}) radiusu, nm	0,133	0,181	0,196	0,220	0,23
İonlaşma enerjisi, eV	17,42	12,97	11,81	10,45	9,20
Elektrona hərislik, eV	3,62	3,82	3,54	3,29	2,80
Sıxlığı, g/sm^3	1,11 (maye)	1,56 (maye)	3,12 (maye)	4,93 (bərk)	9,50
Ərimə temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	-220	-101	-7	113	227
Qaynama temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	-188	-35	59	185	317

Atomlarının xarici kvant təbəqəsində yeddi valent elektronu ($ns^2 np^5$) yerləşir. Nəzərdən keçirilən elementlərin atomları normal

vəziyyətdə bir, həyəcanlanmış halda isə (flüordan başqa) üç, beş və yeddi valentli olur.



VII A qrup elementlərinin elektromənfiyi F – Cl – Br – I – At sırasında getdikcə azalır. Odur ki, göstərilən sırada onların qeyri-metalliq xassələri tədricən zəifləyir. Halogenlərin bəzi xassələri 2.8-ci cədvəldə verilmişdir.

Hər bir halogen F–At sırasında özündən sonra gələn analogu birləşmələrindən çıxarır. Deməli, onların oksidləşdirici xassəsi həmin sırada getdikcə zəifləyir. Halogenlər hidrogenlə Hhal tipli birləşmələr əmələ gətirir. HF – HCl – HBr – HI sırasında rabitənin davamlılığı və polyarlığı azalır, turşunun qüvvəsi və reduksiyaedici xassəsi isə artır.

2.23. Flüor

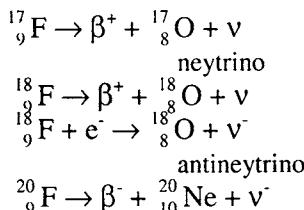
Flüorid turşusu hələ XVIII əsrin əvvəllərində kəşf edilmiş və 1780-ci ildə K.Şeyle onun tərkibində fəal element olduğunu qeyd etmişdir. Lakin elementin sərbəst halda alınmasına kimyaçılar 100 illik bir vaxt sərf etmiş və nəhayət 1886-ci ildə Fransa alimi A. Muassan hidrogen-flüoridi susuz halda, -23°C -də elektroliz edərək sərbəst flüor almışdır.

Elementə verilən fтор adı yunanca «ftoros» sözündən götürülmüş və dağidıcı deməkdir. Elementin xassələri öyrənilidikdən sonra, ona verilən fтор adının düzgünlüyü şübhə doğurmurdu. Bunuñla belə, bir sıra qərb ölkələrində elementi indi də flüor adlandıırlar. Qeyd etmək lazımdır ki, flüor adı öz başlangıcını elementin kimyaçılar tərəfindən istifadə olunan ilk birləşməsi flüorit mineralından (CaF_2) götürmüştür. Hələ qədim zamanlarda onlar mineralın tərkibini bilməsələr də, bəzi filizlərin ərimə temperaturunu aşağı salmaq üçün ondan istifadə edirdilər. Vaxtilə bu minerala verilən flüor (və ya flüorit) adı latınca «axıcı» deməkdir. Cox güman ki, bu ad mineralin ərinmiş halını xarakterizə edir və əslində elementin xassələri ilə heç bir əlaqəsi yoxdur. 1816-ci ildə

elementin fтор adlandırılması haqqında A.Amper və H.Devi təklif irəli sürür. Fтор adı Azərbaycan dilində bu günə kimi səhvən flöör olaraq qalır.

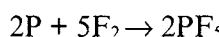
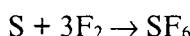
Təbiətdə tapılması. Flöör təbiətdə nisbətən geniş yayılmış elementdir. O, yer qabığının kütlə ilə $8,0 \cdot 10^{-2}$ %-ni təşkil edir. Təbii birləşmələri flöorit CaF_2 , kriolit $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, flöorapatitdir $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Flöora birləşmə şəklində dişdə, sümükdə və təbii sularda təsadüf olunur (ocean sularında onun miqdarı ~0,0001%-dir). Flöör az miqdarda beyində, qaraciyərdə, böyrəklərdə və qanda olur. Orqanizmə flöor su ilə keçir. Suyun hər tonunda 0,2 mq flöör vardır.

Təbii flöör bir izotopdan. ^{19}F ibarətdir. Onun kütlə ədədi 17, 18. və 20 olan süni yolla alınmış radioaktiv izotoplari da məlumdur. Bu izotoplari yarımparçalanma dövrü uyğun olaraq 66 saniyə, 107 dəqiqə və 12 saniyədir. Flöoranın göstərilən izotoplari aşağıdakı nüvə reaksiyalari əsasında oksigenin və neonun izotoplarını əmələ getirir:

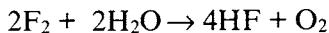


Alınması. Flöoru KF-HF ərintisini 250°C -də və ya KF-2HF ərintisini 100°C -də elektroliz etməklə alırlar. Proses misdən hazırlanmış vannalarda aparılır. Katod misdən, anod isə qrafitdən hazırlanır. Proses nəticəsində anoddə sərbəst flöör ayrılır ($2\text{F}^- - 2e^- = \text{F}_2^0$).

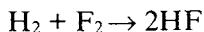
Xassələri. Flöör açıq-sarı rəngli, kəskin iyi, zəherli qazdır. Flöoranın yüksək fəallığı malik olması onunla izah edilir ki, onun molekulunun dissosiasiya enerjisi kiçikdir (151 kJ/mol). Bundan başqa flöoranın iştirakı ilə gedən proseslərin fəallaşma enerjisi də əksər halda çox azdır. Flöör qüvvətli oksidləşdiricidir, bütün birləşmələrdə -1 oksidləşmə dərəcəsi göstərir, oksigen, helium, neon və arqondan başqa bütün bəsət maddələrlə bilavasitə birləşir, kükürd və fosforla hətta çox aşağı temperaturda belə reaksiyaya daxil olur:



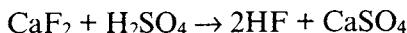
Yüksək kimyəvi davamlılığı ilə fərqlənən şüşəyə flüor təsir edir. Qaynar su flüor qazı axınında yanır və bu zaman oksigen ayrılır. Bu çox nadir haldır ki, oksigen yanma prosesinin məhsulu kim mi əmələ gəlir:



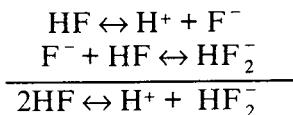
Flüorun hidrogenlə reaksiyası, hətta qaranlıqda və soyuqda partlayışla gedir:



Kalsium-flüoridə qatı sulfat turşusu məhlulu ilə təsir etdikdə də hidrogen-flüorid alınır:



Hidrogen-flüorid rəngsiz, kəskin iyli, zəhərli qazdır, -83°C -də əriyir, $19,5^\circ\text{C}$ -də qaynayır, polyar molekuldur ($\mu = 0.64 \cdot 10^{-29}$ Kl·m), suda istənilən nisbətdə həll olur və məhlulu flüorid turşusu adlanır, orta qüvvətli turşudur ($K=7,2 \cdot 10^{-4}$). Onun çox durulaşdırılmış məhlulunda F^- və HF_2^- ionları olur:

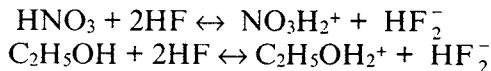


HF_2^- ionu xətti quruluşludur $(\text{F} \cdots \text{HF})^-$. Flüorid turşusunun dissosiasiyası nəticəsində HF_2^- ionları əmələ gəldiyi üçün, turşunu neyträallaşdırıldıqda floridlər alınır.

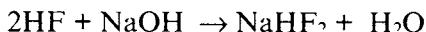
Flüorid turşusu yaxşı həllədicidir. Onda su, flüoridlər, qələvi metalların sulfat və nitratları yaxşı həll olur. Həllolma zamanı həmin maddələr HF molekulundan proton qəbul edərək özlərini əsas kimi aparır və nəticədə məhlulda HF_2^- ionlarının qatılığı artır:



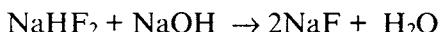
Nitrat turşusu flüorid turşusunda həll olduqda da HF molekulundan proton qəbul edir və buna görə də özünü elektron cütü donoru, HF isə akseptor kimi aparır. Flüorid turşusunda etil spiriti də eyni xassəni göstərir:



Flüorid turşusunun dielektrik sabiti 83,5 olduğu üçün, ionlaşdırıcı qabiliyyəti yüksəkdir. O, qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq biflüoridlər əmələ gətirir:



Natrium-biflüoridə ($\text{NaF}\cdot\text{HF}$) natrium-hidroksidlə təsir etdikdə natrium-flüorid alınır:



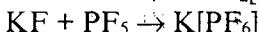
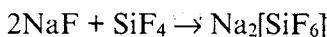
Hidrogen-flüoridin monomeri qaz halındadır və yalnız 90°C -dən yüksək temperaturda mövcuddur. Aşağı temperaturda isə hidrogen rabitəsi hesabına polimerləşir və nəticədə $(\text{HF})_n$ əmələ gəlir ($n = 2\div 6$). Bunlardan heksamer $(\text{HF})_6$ forma maye haldadır və tsiklik quruluşa malikdir.

Hidrogen-flüorid bərk halda ziqaqvari zəncirlər də əmələ gətirir.

Flüorid turşusu satışda 40%-li məhlul halında olur. O, qızıl və platinindən başqa bütün metallara təsir edir. Lakin əksər halda metalin səthində əmələ gələn duz çətin həll olduğundan reaksiya davam etmir. Qurğunun 2-flüorid turşuda həll olmadığından flüorid turşusunu qurğunun qablarda saxlayırlar.

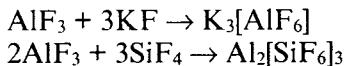
Flüorid turşusu flüorun istehsalında, üzvi sintezdə, kimyəvi analizdə, silikatların parçalanmasında, şüşənin donuqlaşdırılmasında və onun səthində müxtəlif naxışların salınmasında, süni kriolitin istehsalında, atom texnikasında uran 4-flüoridin sintezində və s. məqsədlər üçün tətbiq olunur. Uran 4-flüoriddən sərbəst uran və olduqca uçucu UF_6 alınır.

Flüoridlər əsasi (KF , MgF_2), amfoter (BeF_2 , AlF_3) və turşu (SiF_4 , PF_5 , SF_6) xassəli olur:



əsas turşu

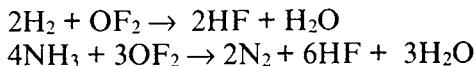
Amfoter flüoridlər həm əsasi, həm də turşu xassəli flüoridlərlə qarşılıqlı təsirdə olur:



Flüor oksigenlə bir neçə birləşmə əmələ gətirir. Onlardan otaq temperaturunda davamlı olan flüor oksididir. Onu almaq üçün 2%-li qələvi məhluluna flüorla təsir edirlər:



OF_2 açıq-sarı rəngli qazdır, -224°C -də əriyir, -145°C -də qaynayır, suda az həll olur, qüvvətli oksidləşdiricidir:



Müəyyən şəraitdə flüor digər halogenlərlə birləşərək halogenlərarası (interhalidlər) birləşmələr əmələ gətirir. Onların bəzi xassələri 2.9-cü cədvəldə verilmişdir.

Halogenlərarası birləşmələr qüvvətli oksidləşdirici və diamaqnit xassəli polyar maddələrdir.

Cədvəl 2.9

Halogenlərarası birləşmələrin bəzi xassələri

Formulu	Ərimə temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	Qaynama temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	Aqreqat halı
ClF	-155,6	-100,1	qaz
ClF_3	-76,3	11,75	qaz
BrF	-33	20	maye
BrF_3	8,8	127,6	maye
BrCl	-54	5	qaz
ICl	27	97	bərk
IBr	36	116	bərk
BrF_5	-61,3	40,5	maye
IF_5	9,43	105,5	maye
IF_7	süblimə	4,5	qaz

Flüorun birləşmələri (CF_4 , SF_6 –dan başqa) zəhərlidir. İkinci dünya müharibəsində xlor-triflüorid (ClF_3) almanlar tərəfindən yandırıcı maddə kimi tətbiq edilmişdir. Orqanizmdə flüorun artıq miqdarı qan damarlarının elastikliyini azaldır, sümüyün kövrək-ləşməsinə, dişlərin çürüməsinə (kariyes) və nəhayət ağır xəstəliyə və ya ölümə səbəb olur.

Tətbiqi. Flüor maye halda raket yanacaqlarına oksidləşdirici kimi əlavə edilir. Lakin flüor zəhərli və korroziya cəhətdən aqressivdir. Bundan başqa qaynama temperaturu aşağı olduğundan onu başqa qazlara nisbətən maye halda saxlamaq çətinlik törədir. Odur ki, raket yanacaqlarına maye flüor əvəzinə onun oksigenlə və başqa halogenlərlə əmələ gətirdiyi birləşmələrin əlavə edilməsi daha əlverişlidir. Bu məqsədlə ClF_3 (-76,3°C-də əriyir, 11,75°C-də qaynayır) və BrF_5 (-63,3°C-də əriyir, 40,5°C-də qaynayır) birləşmələri olduqca münasibdir.

Flüor üzvi sintezdə, o cümlədən teflon (və ya flüorplast-4) $[\text{C}_2\text{F}_4]_n$ polimerinin istehsalında tətbiq edilir. Teflon yüksək termiki və kimyəvi davamlılığa malikdir, ona turşu, qələvi və hətta zərhəl belə təsir etmir. Odur ki, təcrübədə teflonu plastik platin adlandırırlar. Flüor süni kriolitin, kənd təsərrüfatında ziyanvericilərlə mübarizədə tətbiq olunan maddələrin ($\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, NH_4HF_2 və s.) və mineral gübrələrin alınmasında tətbiq edilir. Onun əsasında soyuducu maddə kimi tətbiq olunan freonlar alınır. Məsələn, freon – 12 (CF_2Cl_2) -111°C-də əriyir, 8,9 °C-də qaynayır, freon – 13 (CF_3Cl) daha aşağı temperaturda -181°C-də əriyir.

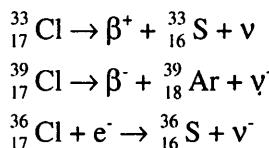
Xüsusi qaz lampalarında flüor – hidrogen qarışığının tətbiq edilir. Hidrogen flüorda yandıqda, alovun temperaturu 3700°C-yə qədər artır (oksigen – asetilen alovunun temperaturu 3500°C-dir). Bundan metalların kəsilməsində istifadə olunur. Flüor ilə xlor və ya NF_3 ilə hidrogen qarışıqlarından istifadə edilən qaz lampaları da vardır. NF_3 mühitində aparatın hissələri korroziyaya uğramadığı üçün ikinci qaz qarışığının daha əlverişlidir.

2.24. Xlor

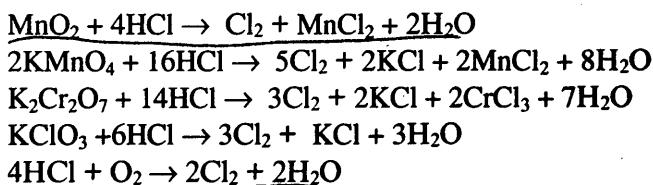
Xloru 1774-cü ildə K.Şeyele manqan 4-oksidə xlorid turşusu ilə təsir etdikdə kəşf etmişdir. 1810-cu ildə H. Devi həmin maddənin yeni element olduğunu sübut etmiş və rənginə görə ona xlor

adı vermişdir ki, bu da yunanca «chloros» sözündən götürülmüşdür və yaşıl deməkdir.

Təbiətdə tapılması. Xlor yer qabığının kütlə ilə $4,5 \cdot 10^{-2}\%$ -ni təşkil edir və təbiətdə əsasən xloridlər şəklində tapılır: qalit NaCl, silvin KCl, silvinit NaCl·KCl, karnallit KCl·MgCl₂·6H₂O, xlorapatit Ca₅(PO₄)₃Cl, natrium və maqneziumun xloridləri şəklində okean, dəniz və göl sularında da olur. Təbii xlor iki stabil izotopun $^{35}_{17}\text{Cl}$ (75,53%) və $^{37}_{17}\text{Cl}$ (24,47%) qarışığından ibarətdir. Onun $^{33}_{17}\text{Cl}$, $^{34}_{17}\text{Cl}$, $^{36}_{17}\text{Cl}$, $^{38}_{17}\text{Cl}$ və $^{39}_{17}\text{Cl}$ radioaktiv izotoplari da alınmışdır. Bu izotoplari yarımparçalanma dövrü uyğun olaraq 2,8 saniyə, 33 dəqiqə, $2 \cdot 10^6$ il, 38,5 dəqiqə və 60 dəqiqədir. Onların parçalanması nəticəsində neytrino (ν) və antineytrino ($\bar{\nu}$) ayrılır:



Alınması. Laboratoriyyada xloru almaq üçün qüvvətli oksidləşdiricilərə xlorid turşusu ilə təsir edirlər:



Sonuncu reaksiyada katalizator olaraq mis 2-xlorid götürülür və proses 400°C -də aparılır.

Xlor yüksək təmiz halda qızıl 3-xloridin termiki parçalanmasından alınır:

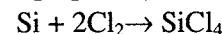
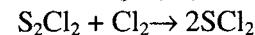
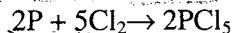
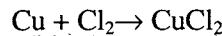
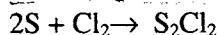
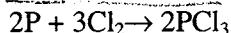
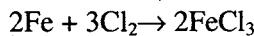


Xlor sənayedə natrium-xloridin qatı məhlulunun elektrolizindən alınır. Bu üsulla xlor ilk dəfə 1879-cu ildə rus ixtiraçıları F. Vaşuk və N. Qluxov tərəfindən alınmışdır.

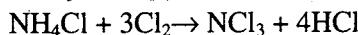
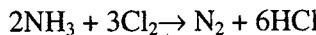
Xassələri. Xlor sarımtıl-yaşıl rəngli, zəhərli qazdır, havadan 2,5 dəfə ağırdır, -101°C -də əriyir, -34°C -də qaynayır, 20°C -də 1 həcm suda 2 həcm xlor həll olur, suda məhlulu xlorlu su adlanır. Xlorlu suyu soyutduqda və ya buzlu sudan xlor keçirdikdə $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ və $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ tərkibi sarımtıl-yaşıl rəngli kristalhidratlar (klatratlar) ayrılır.

Xlor qüvvətli oksidləşdiricidir. O, birləşmələrdə -1 , $+1$, $+3$, $+5$ və $+7$ oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Onun xarakterik olmayan $+4$ və $+6$ oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn birləşmələri də məlumdur.

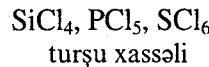
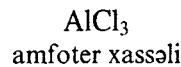
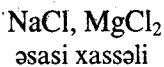
Oksigen, azot, karbon və təsirsiz qazlardan başqa bütün elementlərlə xlor bilavasitə birləşir:



Xlor mürəkkəb maddələrlə də reaksiyaya daxil olur. Məsələn, ammonyaka xlorla təsir etdikdə sərbəst azot, ammonium-xloridin qatı məhluluna təsir etdikdə isə yağabənzər azot 3-xlorid alınır:

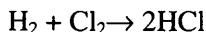


Xloridlərin xassələri qruplar və dövrlər üzrə qanuna uyğun şəkildə dəyişir. Tipik metallar xlorla ion rabitəli, qeyri-metallar isə kovalent rabitəli xloridlər əmələ gətirir:

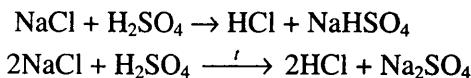


AgCl , CuCl , AuCl , TiCl_4 , Hg_2Cl_2 və PbCl_2 müstəsna olmaqla, metalların xloridləri suda yaxşı həll olur.

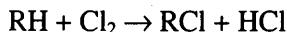
Xlorla hidrogenin bərabər həcmdə götürülmüş qarışığını qızdırıldıqda və ya ona işıqla təsir etdikdə reaksiya partlayışla gedir və zəncirvari proses nəticəsində hidrogen-xlorid alınır:



Hidrogen-xlorid rəngsiz, kəskin iyi qazdır, $-114,2^{\circ}\text{C}$ -də əriyir, $-84,9^{\circ}\text{C}$ -də qaynayır, nəfəs yollarını qıcıqlandırır, polyar molekuldur ($\mu=0,33 \cdot 10^{-29} \text{ Kl} \cdot \text{m}$) , 20°C -də 1 həcm suda 450 həcm HCl həll olur, suda məhlulu xlorid turşusu adlanır. Xlorid turşusunun qatı məhlulu 37% -li ($d=1,19 \text{ g/sm}^3$) olur. Turşunun belə qatı məhlulundan hidrogen-xlorid ayrıldığı üçün ona «tüstülenən» xlorid turşusu deyilir. Onun 0,1 N məhlulunun dissosiasiya dərəcəsi 92%dir. Xlorid turşusunu şüşa qablarda və ya üzərinə rezin təbəqəsi çəkilmiş polad qablarda saxlayır və daşıyırlar. Xlorid turşusunu laboratoriyyada almaq üçün bərk natrium-xloridə qatı sulfat turşusu ilə təsir edirlər:



Hidrogen-xlorid bir çox üzvi birləşmələrin xlorlaşdırılması prosesində əlavə məhsul kimi əmələ gəlir:

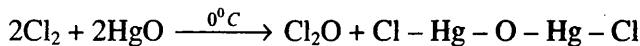


Xlorid turşusu təmiz halda rəngsiz mayedir. O, qüvvətli oksidləşdiricilərin təsirində sərbəst xlora qədər oksidləşir.

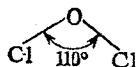
Xlorid turşusu boyaq və dərman maddələrinin sintezində, xloridlərin alınmasında və tibbdə tətbiq edilir. Öd şirəsinin tərkibinə daxil olduğu üçün qidanın həzm olunmasında xlorid turşusunun rolu böyükdür.

Xlor oksigenlə bilavasitə birləşmir. Onun dolayı yolla alınan Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 və Cl_2O_7 tərkibli oksidləri məlumdur. Xlorun bütün oksigenli birləşmələri qüvvətli oksidləşdiricidir. Onların iştirakı ilə gedən reaksiyaların nəticəsində ya xlorid ionları, ya da sərbəst xlor əmələ gəlir.

Dixlor-monooksid Cl_2O aşağıdakı reaksiya üzrə alınır:



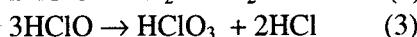
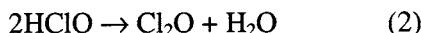
Dixlor-monooksid sarımtıl-qəhvəyi rəngli, kəskin iyli, zəhərli qazdır, -116°C -də əriyir, 20°C -də qaynayır, otaq temperaturunda tədricən xlor-dioksid və xlora parçalanır, polyar molekuldur ($\mu = 0,3 \cdot 10^{-29} \text{ K}\cdot\text{m}$). Onun quruluşu aşağıdakı kimidir:



Suda həll olduqda zəif ($K = 4 \cdot 10^{-8}$) hipoxlorit turşusu əmələ gəlir. Hipoxlorit turşusunu qaranlıqda suya xlorla təsir etməklə də almaq olar. Xlorun $1/3$ hissəsi suda həll olduqda tarazlıq yaranır. Hipoxlorit turşusu yalnız məhlulda məlumdur, adı şəraitdə tədricən parçalanır və bu zaman atomar oksigen ayrılır.

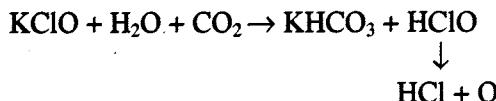


Hipoxlorit turşusu parçalandığı üçün xlorun suda məhlulu nəticə etibarilə xlorid turşusundan ibarət olur. Hipoxlorit turşusunun parçalanması şəraitdən asılı olaraq aşağıdakı tənliklər üzrə də mümkündür:

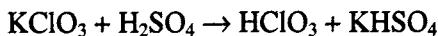


Kobalt duzları katalizator olduqda reaksiya (1), suayırıcı maddələr (məsələn, CaCl_2) iştirak etdikdə (2), qızdırıldıqda isə (3) tənlik üzrə gedir.

Hipoxlorit turşusunun duzlarına hipoxloritlər deyilir. Bunlardan KClO qüvvətli oksidləşdirici olduğundan kağızin və parçaların ağardılmasında istifadə olunur. Onun bu xassəsi aşağıdakı reaksiya tənliyinə əsaslanır:



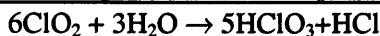
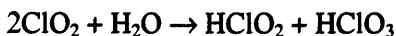
Xlor-dioksid ClO_2 aşağıdakı reaksiyalar əsasında alınır:





Xlor-dioksid yaşılımtıl-sarı rəngli, kəskin iyi qazdır, -59°C -də əriyir, 10°C -də qaynayır, polyar molekuldur ($\mu=0,59 \cdot 10^{-29} \text{ KJ} \cdot \text{m}$), molekulu tək elektrona malik olduğu üçün paramaqnit xassəlidir.

Xlor-dioksidi suda həll etdiqdə xlorit və xlorat turşusu əmələ gəlir. Xlorit turşusu isə öz növbəsində xlorat və xlorid turşularına parçalanır:



Xlorit iturşusu orta qüvvətli elektrolitdir ($K=1,1 \cdot 10^{-2}$), duruləşdirilmiş məhlulda asanlıqla parçalanır:



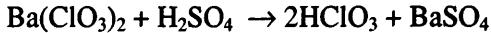
Xlorit turşusunun praktiki əhəmiyyəti olan duzlarından biri natrium-xloritdir. Onu aşağıdakı reaksiya üzrə almaq olar:



Xlor-dioksidin qələvilərlə reaksiyasından xlorit və xloratlar alınır:

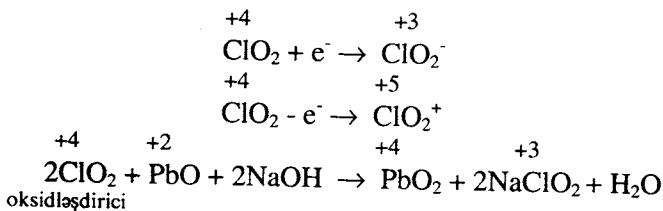


Xlorat turşusunu aşağıdakı tənlik üzrə almaq olar:

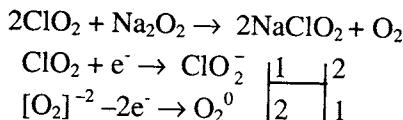


Xlorat turşusu qüvvətli turşu və güclü oksidləşdiricidir. Duzları – xloratlar zəhərli maddələrdir.

Xlor-dioksid valentcə doymamış birləşmədir. O, şəraitdən asılı olaraq bir elektron qəbul edir, birini isə itirir:



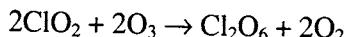
Xlor-dioksidə peroksidlərlə təsir etdikdə də xloritlər alınır və oksidləşdirici xassə göstərir:



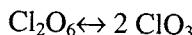
Xlor-dioksiddən elektron ayrıldıqda əmələ gələn ClO_2^+ ionu (ClO_2) $[\text{BF}_4]$, (ClO_2) $_2$ $[\text{SiF}_6]$ kimi duzabənzər birləşmələrin tərkibində olur.

1970-ci ildə xlor-dioksidin dimeri Cl_2O_4 ($\text{Cl} - \text{O} - \text{ClO}_3$) alınmışdır. O, açıq rəngli 44,5°C-də qaynayan mayedir.

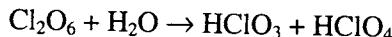
Xlor-trioksid ClO_3 (Cl_2O_6) xlor-dioksidə ozonla təsir etdikdə alınır:



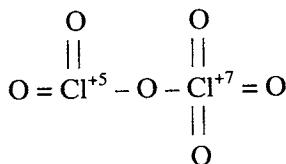
Cl_2O_6 otaq temperaturunda tünd qırmızı rəngli, özlü mayedir, 3,5°C-də bərkir, bu temperaturda ClO_2 və oksigenə parçalanır, qaz fazada aşağıdakı tarazlıq yaranır:



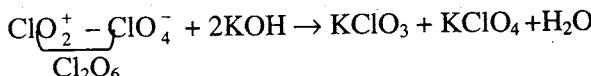
Cl_2O_6 suda həll olduqda xlorat və perxlorat turşularının qarışığı alınır:



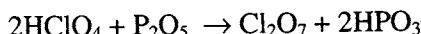
Alınan turşularda xlor müxtəlif valentli olduğundan Cl_2O_6 üçün aşağıdakı quruluş formulu uyğun gəlir:



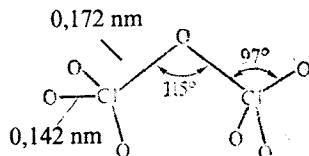
Xlor-trioksidə qələvilərlə təsir etdikdə xlorat və perxloratların qarışığı alınır: $\text{+5} \quad \text{+7}$



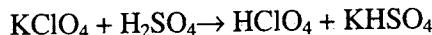
Dixlor-heptaoksid Cl_2O_7 perxlorat turşusuna P_2O_5 ilə təsir etməklə alınır:



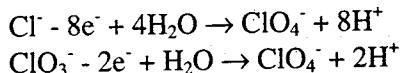
Cl_2O_7 rəngsiz mayedir, $-93,4^\circ\text{C}$ -də əriyir, 83°C -də qaynayır, polyar molekuludur ($\mu=0,24 \cdot 10^{-29} \text{ Kl} \cdot \text{m}$), xlorun ən davamlı oksididir, aşağıdakı quruluşa malikdir:



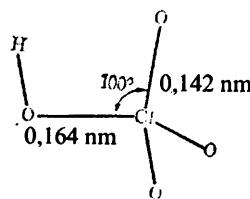
Dixlor-heptaoksid perxlorat turşusunun anhidridididir. Suda məhlulu perxlorat turşusu adlanır. Bu turşunu perxloratlara turşularla təsir etməklə almaq olar:



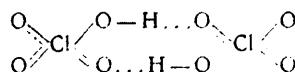
Perxlorat turşusunu və onun duzlarını xlorid və xloratları anod platin olduqda elektrokimyəvi üsulla oksidləşdirməklə də almaq olar:



Perxlorat turşusu rəngsiz mayedir. Onun quruluşu aşağıdakı kimidir:



Hidrogen rabitəsi hesabına maye HClO_4 molekulu dimer həlində olur:

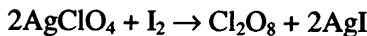


Perxlorat turşusu qüvvətli turşudur. Onun 0,5N məhlulunun 25°C -də dissosiasiya dərəcəsi 88%-dir. Su ilə ərimə temperaturu müxtəlif olan bir neçə kristalhidrat əmələ gətirir: $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (50°C), $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (-18°C), $\text{HClO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (-30°C), $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (-37°C), $\text{HClO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (-41°C).

Perxlorat turşusunu qızdırıldıqda partlayışla parçalanır:



Perxlorat turşusu və perxloratlar oksidləşdiricidir. Xlorun ancaq məhlulda məlum olan Cl_2O_8 tərkibli oksigenli birləşməsi (peroksidi) də məlumdur. Cl_2O_8 aşağıdakı reaksiya əsasında alınır:



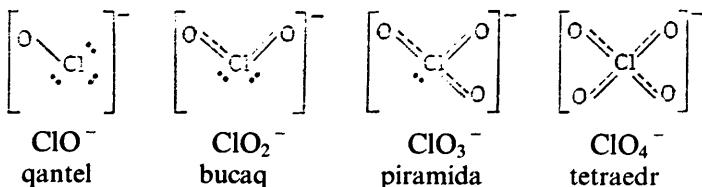
Xlorun oksidləşmə dərəcəsi artdıqca onun oksigenli turşularının turşu xassəsi artır, oksidləşdirici xassəsi isə zəifləyir:

	turşu xassəsi artır		
HClO	HClO_2	HClO_3	$\text{HClO}_4 \rightarrow$
Cl(OH)	ClO(OH)	$\text{ClO}_2(\text{OH})$	$\text{ClO}_3(\text{OH}) \rightarrow$
oksidləşdirici xassəsi zəifləyir			

σ - və π -rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak edən elektronların sayı artdıqca, ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- sırasında anionların

davamlılığı artır və onların okçıləşdirici xassəsinin getdikcə zəifləməsi bununla izah olunur.

Anionların quruluşu aşağıdakı kimidir:



ClO_4^- ionunda xlorun bütün valent elektronları rabitənin əmələ gəlməsinə sərf edildiyindən o, daha davamlıdır.

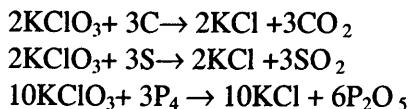
Xlor ilə qələvələrin məhlulları arasındakı reaksiya məhlulun temperaturundan asılı olaraq müxtəlif istiqamətdə gedir. Məsələn, kalium-hidroksidin soyuq məhluluna xlorla təsir etdikdə javel suyu, məhlulu isti ($\sim 100^\circ\text{C}$) götürdükdə isə kalium-xlorat alınır:



Kalium-xlorat soyuq suda pis həll olduğundan məhlulu soyutduqda çökür. Buna Bertolle duzu da deyilir. Onu 400°C -də qızdırıldıqda kalium-perxlorata çevrilir:



Reaksiyada katalizator (MnO_2) istirak etdikdə isə kalium-xlorid və oksigen ayrılır. Xloratlar qüvvətli oksidləşdiricidir:

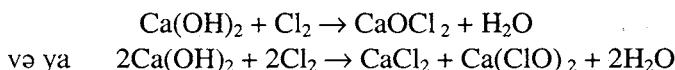


Kalium-xlorat kibrit istehsalında kibrit çöpünə çəkilən tərkibin 50%-ni təşkil edir. Bəzi xloratların (NaClO_3), $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ suda məhlulları defolyant olaraq pambıq kollarını yarpaqsızlaşdırmaq üçün, qatı məhlullarından isə alaq otları ilə mübarizədə istifadə olunur. Belə maddələrə *herbisidlər* deyilir.

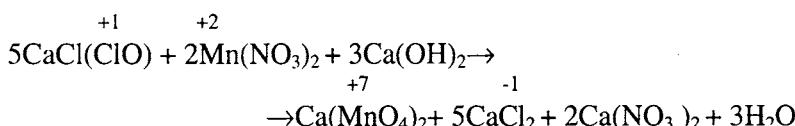
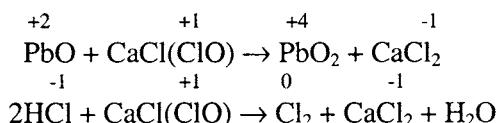
Xlorat turşusu yalnız məhlulda məlumdur. Məhlulu buxarlan-dırmaqla onun qatılığını 50%-ə çatdırmaq olar. Xlorat turşusunun (anhidridi Cl_2O_5 məlum deyil) parçalanmasından xlor-dioksid alınır:



Kalsium-hidroksidə xlorla təsir etdikdə CaOCl_2 alınır. Kəskin xlor iyi verən bu duza xlorlu əhəng və ya ağardıcı əhəng deyilir. Bu xlorid və hipoxlorit turşularının qarışq duzudur $[\text{CaCl}(\text{ClO})]$.

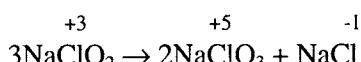


$\text{CaCl}(\text{ClO})$ qüvvətli oksidləşdiricidir:



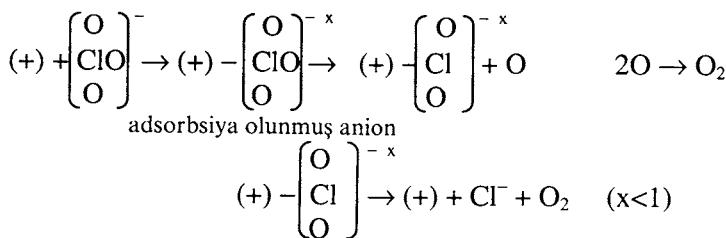
Havada karbon qazının təsirilə $\text{CaCl}(\text{ClO})$ xlor ayrılmıqla parçalanır: $\text{CaCl}(\text{ClO}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Cl}_2$

Xlorun oksigenli turşuları və duzlarının temperatura qarşı davamlılığı müxtəlidir. Qələvi metalların xloritləri temperaturun təsirilə disproporsiya reaksiyasına daxil olur:

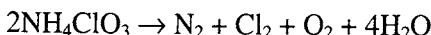


Gümüş, barium və qurğunun xloritləri 108°C -dən yüksək temperaturda partlayışla parçalanır. Xloratlar daha davamlıdır. Belə ki, KClO_3 $460\text{-}500^\circ\text{C}$, NaClO_3 $457\text{-}478^\circ\text{C}$ və AgClO_3 isə $316\text{-}339^\circ\text{C}$ temperatur intervalında parçalanır. Manqan, xrom, kobalt, nikel və mis oksidləri (p-yarımkeçiricilər) katalizator kimi iştirak

etdikdə xloratların ərimə və parçalanma temperaturu aşağı düşür. Cox güman ki, ClO_3^- anionu p-yarımkeçiricilər üzərində adsorbsiya olunur. p-Yarımkeçiricilərdə elektronlarla tutulmayan enerji səviyyələri mövcuddur və onlar öz elektronlarının bir hissəsini həmin enerji səviyyələrinə verir. Bu proses anionun ionlara parçalanmasını asanlaşdırır. Elektronlara məxsus olan boş energetik səviyyələri (+) ilə işaret etsək, katalizatorun təsirini aşağıdakı sxemlə göstərə bilərik:



Ammonium-xlorat temperatura qarşı davamsızdır, 90°C -də partlayışla parçalanır:



Perxloratlar temperatura qarşı daha davamlıdır. KClO_4 $536-617^\circ\text{C}$ -də, CsClO_4 528°C -də, AgClO_4 isə 414°C -də parçalanır.

Tətbiqi. Xlor içməli suyun dezinfeksiya edilməsində, parça və kağızın ağardılmasında, boyaq və dərman maddələrinin sintezində, hidrogen-xloridin və müxtəlif xloridlərin istehsalında tətbiq edilir. Ondan sənayedə metilxlorid, xloroform, tetraxlormetan, vinilxlorid, freonlar, müxtəlif polimerlər alınır.

Xlorun bəzi birləşmələri heksaxloran $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$, monoxlora-seton $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$, dixloretan $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, xlorpikrin CCl_3NO_2 kənd təsərrüfatı ziyanvericilərinə qarşı mübarizədə tətbiq edilir.

2.25. Brom yarımqrupu

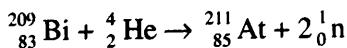
VII A qrupunun brom yarımqrupunu brom, yod və astat p-elementləri təşkil edir. Birləşmələrdə -1 , $+1$, $+3$, $+5$ və $+7$ oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Bu elementlər üçün -1 və $+5$ oksidləşmə dərəcəsi daha xarakterikdir. Onların ionlaşma və elektrona hərislik enerji-

ləri Br - İ - At sırasında azaldığından qeyri-metalliq xassəsi zəifləyir. Hətta yod və astatda zəif də olsa, amfoterlik müşahidə edilir.

Brom 1825-ci ildə K. Levinq tərəfindən kəşf edilmiş və 1826-ci ildə A. Ballar onu dəniz yosunlarının külündən almışdır. Elementin adı yunanca üfunət mənasını verən «bromos» sözündən götürülmüşdür.

Yod 1811-ci ildə B. Kurtua tərəfindən dəniz yosunlarının külündə kəşf edilmişdir. Yod «iodes» sözündən götürülmüş və yunanca bənövşəyi deməkdir.

Astat (astatium yunanca davamsız deməkdir) 1940-ci ildə Kaliforniya universitetinin əməkdaşları D. Korson, K. Mak-Kenzi və E. Seqre tərəfindən süni yolla bismutu α -hissəcikləri ilə bombardman etməklə almışlar:

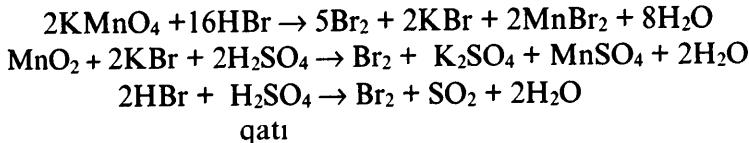


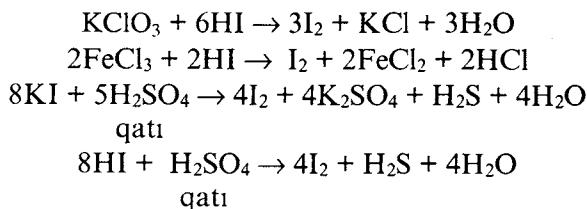
Təbiətdə tapılması. Brom yer qabığının kütlə ilə $3 \cdot 10^{-5}$ %-ni, yod isə $1 \cdot 10^{-4}$ %-ni təşkil edir. Brom həll olmuş bromidlər (KBr , NaBr , MgBr_2) şəklində dəniz ($0,006\%$) və buruq sularında ($10^{-3}\%$) olur. Yod az miqdarda ($5 \cdot 10^{-6}\%$) dəniz suyunda rast gəlir. Dəniz yosunlarının külündə ~ $0,4\%$, çili şorasında isə natrium-yodat şəklində $0,1\%$ yod olur.

Təbii brom iki stabil izotopun $^{79}_{35}\text{Br}$ ($50,56\%$) və $^{82}_{35}\text{Br}$ ($49,44\%$) qarışığından, yod isə bir izotopdan $^{127}_{53}\text{I}$ ibarətdir.

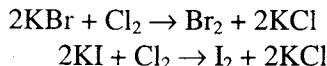
Təbiətdə astatin mövcud olduğunu ilk dəfə Avstriya kimyaçıları B. Karlik və T. Bernert polonium-218 izotopunun radioaktiviliyini öyrənərkən müəyyən etmişlər. Brom, yod və astatin süni yolla alınmış radioaktiv izotoplari da məlumdur. Astatin ən davamlı izotopunun yarımparçalanma dövrü 8,3 saatdır.

Ahnması. Laboratoriyyada brom və yod HBr və H_2I - a (yaxud duzlarına sulfat turşusu mühitində) qüvvətli oksidləşdiricilərlə təsir etməklə alınır:





Sənayedə brom və yod bromid və yodidlərə xlorla təsir etməklə alınır:



Xassələri. Brom tünd qırmızı rəngli ağır maye (-7,3°C-də donur, 58,8°C-də qaynayır), yod isə tünd bənövşəyi rəngli metal parlaqlığına malik kristal maddədir (114°C-də əriyir, 183°C-də qaynayır). Astat metalaoxşar bərk maddədir. Bromun buxarları qırmızı, yodunku isə bənövşəyidir. Yodu qızdırıldıqda süblimə edir, brom və yod suda pis həll olur (250°C-də uyğun olaraq 33,5 q/l və 0,3 q/l). Brom su ilə Br₂·8H₂O tərkibli hidrat əmələ gətirir. Yodun həllolma qabiliyyətini artırmaq üçün suya KI əlavə edilir (bu zaman KI₃ kompleks birləşmə əmələ gəlir), brom və yod üzvi həll-edicilərdə (spirt, benzol, efir, xloroform) yaxşı həll olur. Yod nişasta məhlulu ilə tünd göy rəng əmələ gətirir. Buna əsasən yod vəfsi olaraq təyin edilir. Qızdırıldıqda (~80°C) bu məhlul rəngsizləşir, soyuduqda isə məhlulun rəngi yenidən bərpa olunur. Yod ilə nişasta məhlulu arasında reaksiya getmir. O, nişastanın makromolekulları arasındaki boşluqlara daxil olur.

Brom və yod hidrogenlə bilavasitə birləşir:

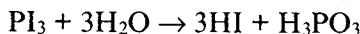
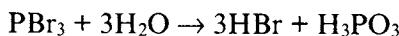


Göründüyü kimi bromun hidrogenlə birləşməsi prosesi ekzotermik, hidrogen-yodidin əmələ gəlməsi isə endotermik və dönen prosesdir. Odur ki, H – I rabitəsi nisbətən zəifdir.

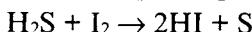
Adı şəraitdə hidrogen-bromid və hidrogen-yodid qaz halında maddələrdir, polyar molekullardır ($\mu_{\text{HBr}} = 0.26 \cdot 10^{-29} \text{ KJ} \cdot \text{m}$;

$\mu_{HI} = 0.19 \cdot 10^{-29}$ K \cdot m), suda məhlulları qüvvətli turşulardır (0,1 N məhlulları üçün dissosiasiya dərəcəsi uyğun olaraq 93,5% və 95%-dir).

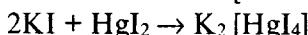
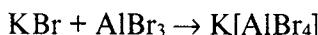
Laboratoriyada hidrogen-bromid və hidrogen-yodid fosfor-tribromidin və fosfor-triyodidin hidrolizindən alınır:



Hidrogen-bromid və hidrogen-yodid aşağıdakı reaksiyalar üzrə də alınır bilər:

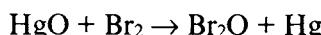


Qələvi və qələvi-torpaq metalların bromid və yodidləri əsasi, p- və d- elementlərin eyni birləşmələri isə turşu xassəlidir:



əsas turşu

Brom bir neçə oksid əmələ gətirir: Br₂O, BrO₂ və BrO₃. Bunnlar xlorun müvafiq oksidlərinə nisbətən davamsızdır. Dibrom-monoooksid 50-100°C-də civə 2-oksid üzərindən brom buxarlarını keçirdikdə alınır:

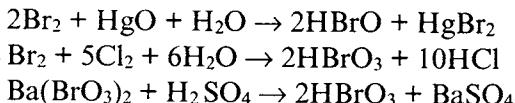


Dibrom-monoooksid qəhvəyi rəngli mayedir, 50°C-də parçalanır, su ilə hipobromit turşusu əmələ gətirir. Brom-dioksid sarı rəngli, brom-trioksid isə ağ rəngli maddələr olub uyğun olaraq 40°C və 80°C-də tərkib hissələrinə parçalanır.

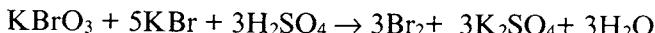
Bromun oksigenli turşularından hipobromit HBrO, bromat HBrO₃ və perbromat HBrO₄ turşuları məlumdur. Hipobromit turşusu zəif, bromat turşusu isə qüvvətli turşu olub, ancaq məhlulda məlumdur. Durulaşdırılmış məhlulda hipobromit turşusu disproporsiallaşır:



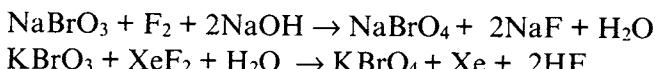
Hipobromit və bromat turşuları aşağıdakı reaksiyalar əsasında alınır:



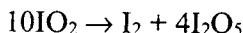
Hipobromitlər və bromatlar xlorun uyğun birləşmələrinə oxşar olaraq alınır. Onlar qüvvətli oksidləşdiricidir. Məsələn, bromatlarla bromidlərə təsir etdikdə sərbəst brom alınır:



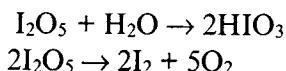
Perbromat turşusu da yalnız məhlulda məlumdur, qüvvətli turşudur, duzları – perbromatlar aşağıdakı tənliklər üzrə alınır:



Yodun IO_2 (I_2O_4), I_2O_5 oksidləri və HIO , HIO_3 və H_5IO_6 oksigenli turşuları məlumdur. Yod-dioksid sarı rəngli toz halında maddə olub $170\text{-}180^\circ\text{C}$ -də yoda və yodat anhidridinə parçalanır:



Diyod-pentaoksid ağ rəngli maddədir, suda həll olaraq yodat turşusu əmələ gətirir, 300°C -də tərkib hissələrinə parçalanır:



Diyod-pentaoksid karbon-monoooksidlə qarşılıqlı təsirdə olduqda sərbəst yod ayrılır. Bu reaksiyadan istifadə etməklə karbon-monoooksid miqdari olaraq (yodometrik titrləmə ilə) təyin edilir:



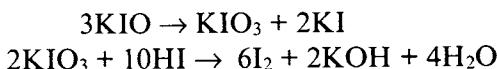
Hipoyodit turşusu almaq üçün civə 2-oksidə yod məhlulu ilə təsir edirlər:



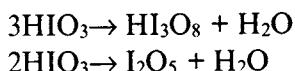
Hipoyodit turşusu qüvvətli oksidləşdiricidir, zəif turşudur, duzları- hipoyoditlər yoda soyuq halda qələvi məhlulu ilə təsir etməklə alınır:



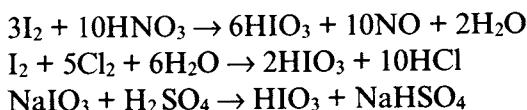
Kalium – hipoyodit disproporsiallaşdıqda kalium-yodat, kalium-yodata yodid turşusu ilə təsir etdikdə isə sərbəst yod alınır:



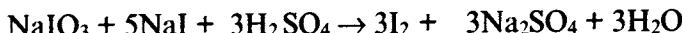
Yodat turşusu HIO_3 xlor və bromun uyğun turşusuna nisbətən davamlıdır, ağ rəngli kristal maddədir, suda yaxşı həll olur (16°C -də 100 q suda 310 q yodat turşusu həll olur), orta qüvvətli turşudur, 110°C -də HI_3O_8 ($HIO_3 \cdot I_2O_5$) tərkibli turşuya, $190-195^{\circ}\text{C}$ -də isə yodat anhidridinə çevrilir:



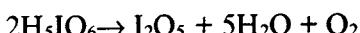
Yodat turşusunu aşağıdakı reaksiyalar əsasında almaq olar:



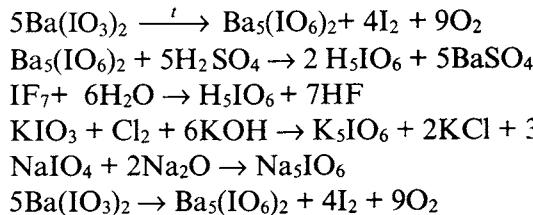
Yodatlar qüvvətli oksidləşdiricidir. Məsələn, natrium-yodata natrium-yodidlə təsir etdikdə sərbəst yod alınır:



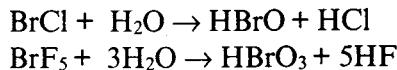
Peryodat turşusu H_5IO_6 ağ rəngli kristal maddədir, 130°C -də eriyir, suda yaxşı həll olur, beşəsaslı zəif ($K_1=5 \cdot 10^{-5}$, $K_2=2 \cdot 10^{-7}$, $K_3=1 \cdot 10^{-15}$) turşudur, qızdırıldıqda HIO_4 və anhidridi alınır, molekulda xili oksidləşmə-reduksiya reaksiyası əsasında suya, yodat anhidridinə və oksigenə parçalanır:



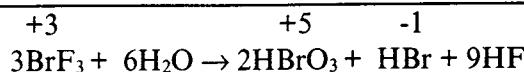
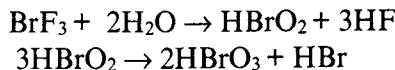
Peryodat turşusu və duzları - peryodatlar aşağıdakı reaksiyalar əsasında alınır:



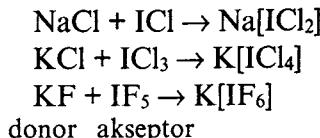
Brom və yod digər halogenlərlə əmələ gətirdiyi halogenlər-arası birləşmələrdə də +1 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Elementlərindən sintez olunan BrCl , ICl_3 , BrF_5 , IF_7 qüvvətli oksidləşdiricidir, asanlıqla hidroliz olunur:



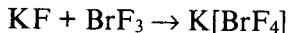
Brom-triflüoridin hidrolizi disproporsiallaşma ilə nəticələnir:



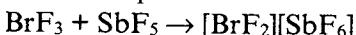
Brom və yodun halogenlərarası birləşmələri qələvi və qələvi-torpaq metalların uyğun halogenidləri ilə kompleks birləşmələr əmələ gətirir:



Brom-triflüorid amfoter xassə göstərərək həm donor, həm də akseptör ola bilir:



akseptor



donor

Brom və yodun birləşmələri dərmanların hazırlanmasında, müxtəlif sintezlərdə və kimyəvi analizdə tətbiq edilir.

Tətbiqi. Brom əsasən onun müxtəlif üzvi və qeyri-üzvi birləşmələrinin alınmasında istifadə olunur. Bunlardan etil-bromid C_2H_5Br antidentalatorların sintezində, KBr , $NaBr$ və $CaBr_2$ isə fotografiyada tətbiq edilir. Bromun KBr , $NaBr$ və $CaBr_2$ birləşmələrindən tibbdə sinir xəstəliklərinin müalicəsində istifadə olunur.

Yodun spirtdə 10%-li məhlulu və kalium-yodid tibbdə və analitik kimyada, gümüş -yodid isə fotomaterialların istehsalında tətbiq edilir. Orqanizmdə yodun çatışmamazlığı nəticəsində ur (zob) xəstəliyi əmələ gelir və bununla da maddələr mübadiləsi pozulur. Brom və yodun buxarları, xlor kimi tənəffüs yollarını qıcıqlandırır, boğucu təsir göstərir.

2.26. VIII A qrup elementləri

Dövri sistemin VIII A qrupuna helium, neon, argon, kripton, ksenon və radon elementləri daxildir. Bunlardan helium s-, qalanları isə p- elementləridir. Atomlarının xarici elektron təbəqəsində heliumda iki, qalan elementlərdə isə səkkiz elektron olduğundan, onlar kimyəvi cəhətdən olduqca passivdir. Odur ki, əvvəller bu elementlərin birləşmələrini almaq mümkün olmamış və onlara «təsirsiz» qaz adı verilmişdir.

Təsirsiz qazların ilk nümayəndəsi hələ elementlərin dövri sisteminin D.İ.Mendeleyev tərafından işlənib hazırlanmasından cəmi bir il əvvəl kəşf edilmiş və buna görə də cədvəldə bu elementə yer ayrılmamışdır. Onların beşinci nümayəndəsi ksenonun kəşfinən təxminən bir il sonra, 1899-cu ildə Belçika alimi Errera onları dövri sistemdə yerləşdirmək üçün cədvələ «sifirinci qrup» əlavə etməyi təklif etdi. 1900-cu ilin mart ayında D.Mendeleyev və D.Ramzay Londonda görüşdükdə bu haqda qəti qərara gəldilər. Beləliklə, Mendeleyev 1903-cü ildə çapa hazırladığı «Kimyanın əsasları» kitabının 6-ci nəşrində elementlərin dövri sisteminə təsirsiz qazlardan ibarət olan «sifirinci qrupu» əlavə etdi.

«Təsirsiz» qazların dövri sistemdə yerləşdirilməsi cədvəlin quruluşuna heç bir xələl gətirmədi. Əksinə, hər bir dövr bu element-

lərin timsalında həm məntiqi, həm də elmi cəhətdən tamamlandı. Nəhayət, bu qazların kəşfi dövri qanunun və elementlərin dövri sisteminin təbiiliyini bir daha sübut etdi.

1962-ci ildən başlayaraq təsirsiz qazların bir sıra birləşmələri alınmış və bu birləşmələrin bəzilərində hətta + 8 oksidləşmə dərəcəsi müəyyən edilmişdir. Bununla əlaqədar olaraq, hazırda nəzərdən keçirilən elementlər dövri sistemin VIII A qrupunu təşkil edir. Bu elementlərin bəzi xassələri 2.10-cu cədvəldə verilmişdir.

Cədvəldən görünüyü kimi elementlərin atom radiusu artdıqca, onların ionlaşma enerjisi qanuna uyğun şəkildə azalır. Odur ki, qrupun sonuncu nümayəndələrinin kimyəvi fəallığı nisbətən üstün olmalıdır.

Helium 1868-ci ildə bir-birindən asılı olmayıaraq Fransa astronomu J.Jansen və ingilis astronomu N.Loker tərəfindən eyni vaxtda günəş spektrini tədqiq etdikdə kəşf edilmişdir. Elementə verilən helium adı «helios» sözündən götürülmüş və yunanca güneş deməkdir.

Bundan təxminən 27 il sonra ingilis alimi D.Ramzay tərkibində uran olan kleveit mineralını qızdırıldıqda müəyyən etmişdir ki, bu zaman əmələ gələn qazın spektri (əlvən sarı rəngli xətt) helium spektrinin eynidir. Beləliklə, helium əvvəl Günəşdə, sonra isə Yerdə kəşf edilmişdir.

Cədvəl 2.10

VIII A qrup elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Valent elektronları	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^6$	$5s^2 p^6$	$6s^2 6p^6$
Nisbi atom kütləsi	4,003	20,98	39,95	83,80	131,30	(222)
Atom radiusu, nm	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,214
Ionlaşma enerjisi, eV	24,58	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75
Ərimə temperaturu, °C	-272	-249	-189	-157	-112	-71
Qaynama temperaturu, °C	-269	-246	-186	-153	-108	-62

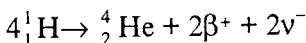
XIX əsrin axırlarına qədər havanın yalnız oksigen və azotdan ibarət olduğu güman edilirdi. Lakin 1894-cü ildə ingilis fiziki C.Reley müşahidə etmişdir ki, havadan alınan azotun sıxlığı ($1,2572 \text{ q/l}$), onun öz birləşmələrindən alınan azotun sıxlığından ($1,2505 \text{ q/l}$) böyükdür. Reley belə güman etmişdir ki, havada oksigenin modifikasiyası olan ozona oxşar azotun da şəkildəyişməsi (N_3) vardır. Lakin sonrakı tədqiqatlar bu fikri təsdiq etmədi və Reley məsələni aydınlaşdırmaq üçün mətbuat vasitəsilə alımlara müraciət etdi, Ramzay öz köməyini təklif etdi. O, belə qərara gəldi ki, havadan alınan azotun ağırlığına səbəb atmosfer azotunun tərkibində başqa bir qazın mövcud olmasına. Birlikdə aparılan tədqiqatlar zamanı (məsələn, qarışqandan azotu közərmış maqneziumla ayırmaq və s.) onlar atmosfer azotundan bu vaxta qədər məlum olmayan və azota nisbətən ağır olan başqa bir qaz ayıraq onun çox passiv olduğunu müəyyən etdilər. Reley və Ramzay kəşf edilən yeni elementə arqon (yunanca «fəaliyyətsiz» deməkdir) adı verdilər.

Neon, kripton və ksenon (neon yunanca yeni, kripton gizli, ksenon isə yad deməkdir) da maye havanın fraksiyalı distilləsindən alınmışdır. Bunlardan neon 1898-ci ildə Ramzay tərəfindən kəşf edilmişdir. Həmin ildə Ramzay və ingilis alimi İ.Travers kriptonu və ksenonu kəşf etmişlər.

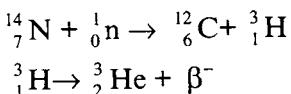
1900-1904-cü illərdə Rezerford və Ouens, Ramzay və Soddi, Dorn, Debyern bir-birindən asılı olmayaraq radonun izotoplarını kəşf etmişlər. Bununla belə, Ramzay və Soddi birinci olaraq radonun spektr xətlərini, kimyəvi indifferentliyini öyrənmiş və onun yerini elementlərin dövri sistemində müəyyən etmişlər. Odur ki, radonu kəşf edənlərin siyahısında Ramzay və Soddinin adı birinci çəkilir.

Təbiətdə tapılması. Helium havanın həcm ilə $5,24 \cdot 10^{-4} \%$ -ni, neon $1,8 \cdot 10^{-3} \%$ -ni, arqon $0,933 \%$ -ni, kripton $3 \cdot 10^{-4} \%$ -ni, ksenon isə $0,39 \cdot 10^{-4} \%$ -ni təşkil edir. Atmosferdə radonun miqdarı olduqca azdır (kütlə ilə $7 \cdot 10^{-17} \%$).

Helium kosmosda ən geniş yayılmış elementdir. Spektral analiz vasitəsilə müəyyən edilmişdir ki, helium meteoritlərdə, günəş və ulduzların atmosferində olur. Onun kainatda toplanması, günəş və ulduzların enerjisi hesabına baş verən nüvə reaksiyaları nəticəsində mümkün olur:

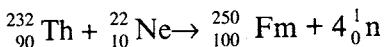


Heliumun iki stabil izotopu (${}^4_2 \text{He}$, ${}^3_2 \text{He}$) və iki radioaktiv izotopu (${}^5_2 \text{He}$, ${}^6_2 \text{He}$) vardır. Bunlardan ${}^3_2 \text{He}$ izotopu atmosferdə və yer qabığında kosmik şüaların təsiri ilə baş verən nüvə reaksiyaları nəticəsində toplanır:

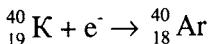


Neonun davamlı izotoplarının varlığını 1912-ci ildə Tomson, sonralar isə Aston müəyyən etmişdir. Onun üç davamlı izotopu ${}^{20}_{10} \text{Ne}$ (90,92%), ${}^{21}_{10} \text{Ne}$, ${}^{22}_{10} \text{Ne}$ və beş sümü radioaktiv izotopu vardır.

Neonun 200 MeV enerjiyə qədər sürətləndirilmiş ionlarından nüvə kimyasında ağır elementlərin sintezində istifadə olunur:



Arqonun üç izotopu vardır: ${}^{40}_{18} \text{Ar}$ (99,6%), ${}^{38}_{18} \text{Ar}$ (0,063 %), ${}^{36}_{18} \text{Ar}$ (0,337%). Qeyd etmək lazımdır ki, yüngül elementlərin təbiətdə yayılmasının əsas faizi eksər halda onların yüngül izotoplarının payına düşür. Arqonun izotoplarını müqayisə etdikdə isə eks hal müşahidə edilir. Bunun səbəbi 1943-cü ildə müəyyən edilmişdir. Məsələ burasındadır ki, argon-40 izotopu təbiətdə kalium-40 radioaktiv izotopunun parçalanması nəticəsində əmələ gelir və proses iki istiqamətdə gedir. Kalium-40 izotopunun təxminən 88%-i -parçalanma nəticəsində kalsium-40 izotopa çevrilir. Lakin onun təxminən hər 100 nüvəsindən 12-si şüalanır. Əksinə, nüvəyə ən yaxın olan K-səviyyəsindən bir elektron qəbul edir (K-zəbtetmə). Nüvəyə daxil olan elektron protonla birləşərək neytrona çevrilir və nəticədə neytrino hissəciyi şüalanır. Beləliklə, elementin sıra nömrəsi bir vahid kiçilir, kütləsi isə sabit qalır və bununla da kalium-40 radioaktiv izotopu argon-40 izotopşa çevrilir:



Qeyd edək ki, vulkan püskürmələri nəticəsində yerdən çıxan səxurların tərkibində kalium-40 izotopunun miqdari çox (hər tonda 3,1 q) olduğu üçün və onun yarımparçalanma dövrü hədən artıq böyük olduğundan (1,3 mlrd. il) göstərilən proses uzun illər davam etməlidir. Odur ki, $^{40}_{18}\text{Ar}$ izotopu tərkibində kalium olan minerallarda rast gəlir.

Arqonun süni yolla alınmış yeddi radioaktiv izotopu, kriptonun isə kütlə ədədi 78, 80, 82, 84 və 86 olan altı davamlı izotopu vardır. Bunlardan üstünlük təşkil edən $^{84}_{36}\text{Kr}$ (56,90%) izotopdur. Onun süni yolla alınmış 17 radioaktiv izotopu məlumdur. Kripton – 85 izotopundan radioaktiv indikator kimi istifadə olunur.

Ksenonun kütlə ədədi 124 ilə 136 arasında dəyişən 9 sabit izotopu vardır. Bunlardan ən geniş yayılan $^{129}_{54}\text{Xe}$ (26,44%), $^{131}_{54}\text{Xe}$ (21,18%) və $^{132}_{54}\text{Xe}$ (26,89%) izotoplardır. Onun 18 radioaktiv izotopu sintez edilmişdir.

Radonun davamlı izotopu yoxdur. $^{219}_{86}\text{Rn}$, $^{220}_{86}\text{Rn}$, $^{222}_{86}\text{Rn}$ izotopları α -parçalanma nəticəsində poloniumun izotopuna çevrilir. Onun kütlə ədədi 201 ilə 224 arasında dəyişən süni izotopları da alınmışdır. Parçalanma nəticəsində radonun $^{223}_{86}\text{Rn}$ və $^{224}_{86}\text{Rn}$ izotopları β^- , qalanları isə α -hissəcikləri xaric edir. Radon – 221 izotopunun parçalanmasından isə hər iki hissəciklər alınır.

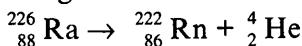
Alinması. Təsirsiz qazları əsasən maye havadan alırlar. Məlumdur ki, hava oksigen və azotun alınmasına sərf edilir. Maye havanı buxarlandırdıqda əvvəlcə arqonla birlikdə azot (qaynama temperaturu – 196°C -dir), sonra isə oksigen (qaynama temperaturu – 183°C -dir), kripton və ksenon ayrılır. Havanın maye hala keçməyən hissəsi helium və neondan ibarət olur. Bu qazları bir-birindən adsorbsiya və ya kondensləşmə üsulu ilə ayıırlar. Adsorbsiya üsulunun mahiyəti ondan ibarətdir ki, maye azotla soyudulan fəallaşmış kömürdən helium ilə neon qarışığını keçirdikdə, neon adsorbsiya olunaraq heliumdan ayrılır. Kondensləşmə üsulu ilə onları ayırmak üçün, qaz qarışığı maye hidrogenlə soyudulur və bu zaman -246°C -də neon kondensləşərək bərkileyir.

Arqon, kripton və ksenonu bir-birindən ayırmak məqsədilə yenə də adsorbsiya üsulundan istifadə edirlər. Fəallaşmış kömür

atom kütləsi böyük olan qazları daha asan adsorbsiya edir. Odur ki, üzərində arqon, kripton və ksenon qazları adsorbsiya olunmuş kömürü tədricən otaq temperaturuna qədər qızdırıldıqda əvvəlcə atom kütləsi kiçik olan arqon, sonra kripton və nəhayət ksenon desorbsiya olunur.

Ammonyakin sintezi prosesində azotun hidrogenlə birləşməsindən sonra qalan qaz qarışığı təsisiz qazlarla, xüsusilə kriptonla zəngin olur.

Radon radioaktiv elementdir. O, radiumun radioaktiv parçalanması nəticəsində əmələ gəlir:



Xassələri. Təsisiz qazların molekulları adı şəraitdə biratomludur, rəngsiz və iysiz maddələrdir. Helium hidrogendən sonra ən yüngül qaz olmaqla havadan 7 dəfədən çox yüngüldür. Heliumu maye hala ilk dəfə 1908-ci ildə, bərk hala isə 1926-ci ildə çevirmək mümkün olmuşdur. Bərk helium 25,3 atm. təzyiqdə və -271,4°C əriyir. Maye heliumu bir qədər soyutduqda (-270,96°C) onun şərti olaraq helium II adlandırılın başqa bir modifikasiyası əmələ gəlir və bu halda o, xassə etibarilə məlum olan bütün maddələrdən fərqlənir. Onun özlülüyü praktiki olaraq sıfır bərabərdir və maye hidrogenin özlülüyündən 1000 dəfə kiçikdir. Odur ki, mümkün olan ən kiçik diametrlı kapillyardan asanlıqla axır. Onun ifrat axıcılıq qabiliyyəti 1938-ci ildə rus alimi P.L.Kapitsa tərəfindən öyrənilmişdir. Helium II adı maye heliuma nisbətən istiliyi 300 mln. dəfə yaxşı keçirir, qaynatdıqda səthində heç bir dəyişiklik müşahidə edilmir (səthi sakit qalır). Göstərilən xassələrə görə bəzi tədqiqatçılar helium II modifikasiyasına maddənin dördüncü fiziki hali kimi baxırlar.

Helium, neon və argon kimyəvi cəhətdən ən passiv elementlərdir və onlar hətta flüorla da reaksiyaya daxil olmur.

Aşağı təzyiqdə kripton ilə flüor qarışığına ultrabənövşəyi şüalarla və ya elektrik boşalması ilə təsir etdikdə KrF_2 əmələ gəlir. O, 0°C-dən aşağı temperaturda süblimə edən ağ kristal maddədir, adı temperaturda parçalanır, qüvvətli flüorlaşdırıcı maddədir, onu pireks şüşədən və ya polixlorflüor-etilendən hazırlanmış qablarda saxlayırlar. Kriptonunancaq KrF_2 , KrF_4 birləşmələri, davamsız kripton turşusu $\text{KrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ və onun barium duzu BaKrO_4 alınmışdır.

Ksenonun kimyevi xassələrinin öyrənilməsi platin heksaflüoridlə (PtF_6) bağlıdır. Bu birləşmə tünd qırmızı rəngli, uçucu kristal maddədir, məlum olan heksafluoridlər sırasında (WF_6 , ReF_6 , OsF_6 və s.) ən davamsızdır və elektrona hərisliyi böyük (7 ev) olduğu üçün qüvvətli oksidləşdiricidir.

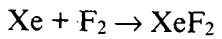
Platin-heksafluoridin flüorlaşdırıcı qabiliyyəti yüksəkdir, məsələn, brom-triflüordi (BrF_3) brom-heksafluoridə (BrF_6) qədər flüorlaşdırır, uranla şiddetlə reaksiyaya daxil olaraq UF_6 əmələ gətirir, suyu oksigen ayırmadıqda parçalayır və şüşəyə təsir edir.

1962-ci ildə Kanada alimi N.Bartlet müəyyən etmişdir ki, PtF_6 -in buxarları adı temperaturda oksigenlə birləşərək çəhrayı rəngli kristal maddə əmələ gətirir. Eyni maddəni 450°C -də platin üzərində flüorla oksigenin bilavasitə qarşılıqlı təsirindən də almaq mümkün olmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, yeni maddə $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ tərkibli birləşmədir və burada dioksigenil ionu O_2^+ kation rolunu oynayır. Oksigen və ksenonun birinci ionlaşma enerjisi təxminən eyni (uyğun olaraq 13,614 eV və 12,13 eV) olduğunu nəzərə alaraq, Bartlet ksenonun da PtF_6 ilə reaksiyaya daxil ola biləcəyi ehtimalını qeyd etmiş və tezliklə çəhrayı-sarı rəngli $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ tərkibli kristal maddə almışdır. Bartletin bu kəşfi ksenonun kimyasının inkişafına səbəb olmuşdur. Sonrakı tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, alınan birləşmə dəqiq olaraq $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_x$ ($1 < x < 2$) formulu ilə ifadə olunmalıdır. Bununla belə birləşmənin təbiəti ətraflı öyrənilməmişdir. Lakin müəyyən edilmişdir ki, PtF_6 ilə yanaşı, başqa davamsız heksafluoridlər (RuF_6 , PhF_6 , PuF_6) adı temperaturda ksenonla birləşdikləri halda, davamlı heksafluoridlər (UF_6 , NpF_6 , IrF_6) həmin şəraitdə onunla reaksiyaya daxil olmur.

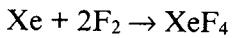
$\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ parçalanmadan süblimə edir və hidrolizə uğrayır:



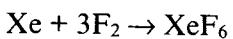
Ksenon bilavasitə yalnız flüorla birləşir. Onların qarışığını 500 atm. təzyiq altında 700°C -ə qədər qızdırıldıqda (bəzi hallarda ultra-bənövşəyi şüalarla və ya elektrik boşalması ilə təsir etdiğdə) şəraitdən asılı olaraq XeF_2 , XeF_4 və XeF_6 əmələ gəlir (şəkil 2.17). Bu birləşmələrin əmələ gəlməsi istiliyin ayrılması ilə gedir:



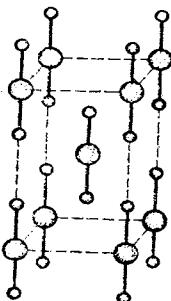
$$\Delta H_{298}^0 = -176 \text{ kJ/mol}$$



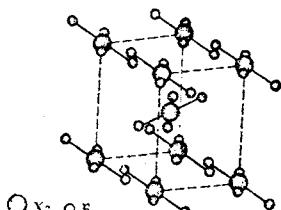
$$\Delta H_{298}^0 = -252 \text{ kJ/mol}$$



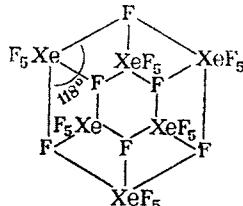
$$\Delta H_{298}^0 = -295 \text{ kJ/mol}$$



a



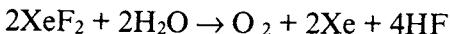
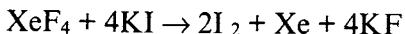
b



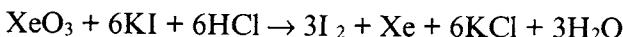
1

Şəkil 2.17. XeF_2 , XeF_4 və XeF_6 kristallarının quruluşu

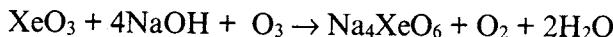
Ksenonun fluoridləri qüvvətli oksidləşdiricidir. Onun bu xassəsinə aşağıdakı reaksiyaları göstərmək olar:



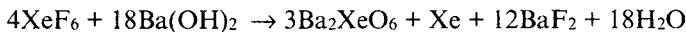
Ksenon-trioksid rəngsiz kristaldır, bərk halda güclü partlayıcı maddədir, adı şəraitdə ksenona və oksigenə parçalanır, suda həll olduqda davamsız ksenon turşusu H_2XeO_4 əmələ gəlir. Ksenon-trioksid qüvvətli oksidəşdiricidir:



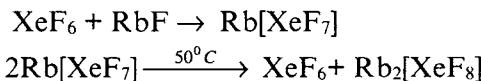
Ksenon-trioksidə qüvvətli oksidləşdiricilərlə təsir etdikdə perksenatlara çevirilir:



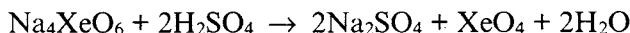
Ksenonun altivalentli birləşmələri əsasi mühitdə disproporsiya reaksiyasına daxil olur:



XeF_6 Lyuis turşusu olmaqla qələvi metalların flüoridlərilə (LiF -dən başqa) reaksiyaya daxil olur:



Perksenatlara susuz H_2SO_4 ilə təsir etdikdə XeO_4 alınır:



XeO_4 adı şəraitdə qaz halında maddədir, tədricən Xe , XeO və oksigenə parçalanır, bərk halda hətta -40°C -də partlayır. Perksenatlar $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ suda həll olmayan davamlı birləşmələrdir.

Kripton və ksenonun flüoridlərinin flüorlaşdırıcı maddə kimi istifadə edirlər. Onların köməyi ilə əvvəllər məlum olmayan BrF_7 və AgF_5 sintez edilmişdir.

Radonun ionlaşma enerjisi nisbətən kiçik olduğu üçün, onun birləşmələri sayca daha çox olmalıdır. Lakin əmələ gələn birləşmələr radonun α -radioaktiv dağılıması nəticəsində parçalandığı üçün onun birləşmələri haqqında məlumat azdır.

Təsirsiz qazların, xüsusilə ksenon birləşmələrinin sintezində və öyrənilməsində rus alimlərinin rolü böyükdür. Bu sahədə aparılan işlərinə görə başda V.A. Leqasov olmaqla bir qrup alimlər 1976-ci ildə Dövlət mükafatı ilə təltif edilmişlər.

Tətbiqi. Helium metalların qaynaq edilməsində, bəzi fiziki və kimyəvi proseslərin aparılmasında təsirsiz mühit yaratmaq üçün və eləcə də yeyinti məhsullarının konservləşdirilməsində istifadə olunur. Maye heliumdan maddələrin soyudulmasında, oksigenlə qarışından (süni hava) isə sualtı işlərdə tətbiq olunur. Heliumdan nüvə reaksiyalarında geniş istifadə edilir.

Alüminiumun və alüminium-maqnezium ərintilərinin qaynaq edilməsində və elektrik lampalarında arqon və kriptondan inert

atmosfer yaratmaq üçün istifadə olunur. Ksenon beyinin rentgenoskopik müayinəsində işlədir. Ksenon-135 izotopu neytron-ların udulmasında tətbiq edilir. Tərkibində radon olan sulardan sinir, ürək-damar və dəri xəstəliklərinin müalicəsində istifadə olunur.

Reklam və başqa məqsədlər üçün tətbiq olunan qaz lampalarının hazırlanmasında da təsirsiz qazlardan istifadə edirlər. Elektrik boşalması zamanı onların şüası xarakterik rəng daşıyır. Məsələn, parlaq qırmızı rəngli neon lampalarından mayakları, hündür zavod borularını və hava limanlarının sərhəddini işıqlandırmaq üçün istifadə olunur.

III FƏSİL. d – ELEMENTLƏR

D.İ Mendeleyevin elementlərin dövri sistemində 40 d-elementi yerləşir və onlar bütün əlavə yarımqrup elementlərini təşkil edir. d-Elementləri sıra nömrəsi 21+ 30 (Sc – Zn), 39÷48 (Y – Cd), 57 (La), 72÷80 (Hf – Hg), 89(Ac), 104 (Ku) olan və ondan sonra gələn elementlərdir. Bu elementlərin sıra nömrəsi artdıqca, növbəti elektron atomun xaricdən ikinci təbəqəsinin d-yarimsəviyyəsinə daxil olur (d^1 – d^{10}). d-Elementlər böyük dövrələrə mənsubdur. Hər belə dövrdə d-elementdən əvvəl s-element, sonra isə p-element yerləşir. Atomlarının (n-1)d- yarimsəviyyəsi elektronlarla birdən ona qədər tədriicən tamamlanan elementlərə keçid elementləri deyilir. Mis və sink yarımqrupu elementlərinin (n-1) d-yarimsəviyyəsində on elektron olduğu üçün, onların d-element olmasına baxmayaraq, keçid elementləri deyil. d-Elementlərin valent elektronları bir qayda olaraq atomun iki sonuncu elektron təbəqəsində yerləşir. Qeyd etmək lazımdır ki, valent elektronları xaricdən nə qədər nüvəyə yaxın təbəqəyə daxil olursa, onların elementin xassələrinə göstərdiyi təsir də bir o qədər az olur. Odur ki, d-elementlərin (xüsusilə f-elementlərin) xassələri arasında, s- və p- elementlərindən fərqli olaraq, müəyyən oxşarlıq müşahidə edilir. Onlar yüksək bərkliyə, katalitik fəallığa və paramaqnit xassəyə malik olan metallardır. Bununla əlaqədar olaraq, atomlarının xarici elektron təbəqəsində bir və ya iki elektron yerləşir. Bundan başqa d-elementlər kimyevi reaksiyalarda elektron donoru kimi iştirak edir ki, o da metallara xas olan xüsusiyyətdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, eyni qrup daxilində d-elementlərin əsas yarımqrup elementlərinə oxşarlığı üçüncü qrupda daha çox müşahidə edilir. Qrupdan qrupa keçdiğənə bu oxşarlıq azalır və səkkizinci qrupda tamamilə itir. IIB qrup elementlərindən başqa bütün d-elementlər dəyişkən oksidləşmə dərəcəsinə malik olur və bu zaman xarici təbəqənin s-elektronları ilə yanaşı, xaricdən ikinci təbəqənin d-elektronları da iştirak edir. Oksigenlə əmələ gətirdikləri birləşmələrdə metalın oksidləşmə dərəcəsi artdıqca oksidin turşuluq xassəsi də tədricən qüvvətlənir. Məsələn, xromun oksidlərindən CrO əsası, Cr_2O_3 amfoter, CrO_3 isə turşu oksididir. d-Elementlərin başqa bir xüsusiyyəti də ondan ibarətdir ki, yüksək oksidləşmə dərəcəsinə malik olduqları birləşmələrdə onlar kation

əmələ gətirmir və anionun tərkibinə daxil olur. Bunu $MnSO_4$ və $KMnO_4$ birləşmələrinin müqayisəsində görmək olar.

d-Elementlərin kompleksəmələgətirmə qabiliyyəti daha yüksəkdir və bu onların atomunda boş orbitalların olması ilə əlaqədardır.

Böyük dövrlərdə yerləşən d-elementlərin atom radiusları elementin sıra nömrəsi artıqca tədricən kiçilir. Bu hadisə d-sixlaşması adlanır. Məsələn, Fe, Co və Ni-in atom radiusu uyğun olaraq 0,126 nm, 0,125 nm, 0,124 nm-dir. d-Sixlaşması onunla izah edilir ki, nüvənin yükünün tədricən artması nəticəsində elektronlar nüvə tərəfindən daha böyük qüvvə ilə cəzb olunur.

d-Elementlər IVA, VA, VIA, VIIA qrup elementlərindən və bordan fərqli olaraq qaz halında hidridlər, eləcə də qəlevi və qəlevi-torpaq metalları kimi duzabənzər hidridlər əmələ gətirmir. Onların hidridləri dəyişkən tərkibli metalabənzər birləşmələrdir.

d-Elementlərin karbid və nitridləri də dəyişkən tərkibli intermetallik birləşmələrdir. Bu birləşmələr paramaqnit xassəyə, yüksək elektrik keçiriciliyinə, bərkliyə və ərimə temperaturuna malik olur. d-Elementlərin borid və silisidləri bərk, çətinəriyən, mineral turşulara qarşı davamlı, lakin qələvilərlə birlikdə əridildikdə parçalanın maddələrdir. Silisidlərinin temperatura qarşı davamlılığı müxtəlidir. Məsələn, $MoSi_2$ $1700^{\circ}C$, $CrSi_2$ və WSi_2 $1400-1700^{\circ}C$ temperatura qədər, $TiSi_2$ və $ZrSi_2$ isə yalnız $800-1100^{\circ}C$ arasında davamlıdır. Karbid və nitridlərinin davamlığı $1100-1400^{\circ}C$ arasında dəyişir.

3.1. III B qrup elementləri

Dövri sistemin III B qrupuna skandium, ittrium, lantan və aktinium d-elementləri daxildir. Bu elementlərin hər biri d-elementləri dekadasının ilk nümayəndəsidir. Dövr tamamlanmamış olduğundan aktiniumla başlanan dördüncü dekadada yerləşən elementlərin sayı da azdır. Atomlarının elektron quruluşu $(n-1)d^1 ns^2$ formulu ilə ifadə olunur. Həyəcanlanmış halda s-elektronları təkləşərək birləşmələrdə +3 oksidləşmə dərəcəsi göstərir $[(n-1)d^1 ns^2 \rightarrow (n-1)d^1 ns^1 np^1]$ və bu cəhətdən əsas yarımqrup elementlərinə oxşardır. Lakin sonuncu elektron təbəqəsində iki elektronun olması, onların metalliq xassələrinin üstünlüyünü göstərir. Onların bu xassəsi Sc – Ac sırasında getdikcə qüvvətlənir. Belə ki, skandium

xassə etibarilə alüminiuma, onun analoqları isə qələvi-torpaq metallarına oxşayır. Skandium yarımqrupu elementlərinin bəzi xassələri 3.1-ci cədvəldə verilmişdir. Skandiumun təbiətdə mövcud olması haqqında D.İ.Mendeleyev 1871-ci ildə qabaqcdan xəbər vermiş və onu ekabor adlandırmışdır. Elementi 1879-cu ildə İsveç kimyaçısı L.Nilson spektral analiz vasitəsilə kəşf etmiş və onu Skandinavyanın şərəfinə skandium adlandırmışdır. Skandium sərbəst halda təxminən 60 il sonra alınmışdır.

İttriumun kəşf edilməsi Stokholmun yaxınlığında yerləşən İtterbyu adlı kiçik bir şəhərlə bağlıdır. 1787-ci ildə İsveç ordusunun leytenantı həvəskar mineraloq Karl Arrenius artıq istifadə olunmayan bir karxanada parlaq qara rəngli mineral tapır və onu itterbit adlandırır.

Cədvəl 3.1
Skandium yarımqrupu elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri	Sc	Y	La	Ac
Valent elektronları	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$6d^17s^2$
Nisbi atom kütləsi	44,96	88,91	138,91	227
Atom radiusu, nm	0,164	0,081	0,088	0,203
İon radiusu E^{+3} , nm	0,083	0,093	0,104	0,111
İonlaşma enerjisi, eV	I ₁ I ₂ I ₃	6,56 12,80 24,75	6,38 12,24 20,50	5,56 11,06 19,17
Sixlığı, q/sm ³	3,04	4,34	6,18	10,06
Ərimə temperaturu, °C	1539	1528	920	1050
Qaynama temperaturu, °C	2830	3340	3450	3300

Mineralin analizi ilə 1794-cü ildə Finlandiya kimyaçısı Yuxan Qadolın məşğul olmuş və müəyyən edilmişdir ki, mineral dəmir, kalsium, berillium və silisium oksidləri ilə birlilikdə 38% naməlum element oksidindən ibarətdir. Üç il sonra İsveç alimi Ekeberq Qadolinin nəticələrini təcrübə olaraq təsdiq etmiş və naməlum oksidə ittrium – oksid adı vermişdir. Sonralar, hələ Qadolinin sağlığında itterbit mineralına qadolinit, elementə isə ittrium adı verilmişdir. İttrium sərbəst halda 1828-ci ildə F.Völer tərəfindən alınmışdır.

1826-ci ildə Berseliusun tələbəsi və assistenti Karl Mozander serium-oksidi yoxladıqda onun bircinsli olmadığını müəyyən etmiş

və öz fikrini 1839-cu ildə sübut etmişdir. Həmin ildə o, qarışıqdan yeni bir element ayırmış və ona Berseliusun təklifi ilə lantan adı verilmişdir (yunanca gizlənmək mənasını verən «lantanium» söyündən götürülmüşdür).

Lantan sərbəst halda ilk dəfə LaCl_3 -i temperatur şəraitində kaliumla reduksiya etməklə, 1875-ci ildə isə həmin duzun elektroli-zindən alınmışdır.

Aktinium 1899-cu ildə Pyer və Mariya Kürilərin əməkdaşı Andre Debyerin və ondan asılı olmayaraq 1902-ci ildə Gizel tərəfindən radium və polonium elementləri ayrıldıqdan sonra uran filizlərinin qalan hissəsində kəşf edilmiş, təmiz halda isə 1937-ci ildə alınmışdır.

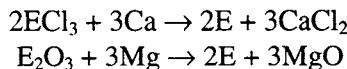
Təbiətdə tapılması. Skandium və ittrium bir izotoplulardır, sünə yolla alınan radioaktiv izotopları vardır, skandium -46 izotopu nişanlanmış atom kimi tətbiq edilir. Təbii lantan iki davamlı izotopun $^{139}_{57}\text{La}$ (99,911%), $^{138}_{57}\text{La}$ (0,089%) qarışığından ibarətdir. Onun sünə yolla alınan 17 radioaktiv izotopu da məlumdur. Bunlardan atom kütləsi 140-145 arasında dəyişən ağır izotoplari parçalanma məhsullarıdır. $^{140}_{57}\text{La}$ izotopu nişanlanmış atom kimi istifadə olunur.

Aktiniumun 19 radioaktiv izotopu vardır. Bunlardan üçü təbiətdə rast gəlir və aktiniumun nisbətən çox yaşayan izotoplardır, aktinium -227, aktinium -228 (yarımparçalanma dövrləri 6,13 saatdır) və yarımparçalanma dövrü 10 gün olan aktinium -225 izotopudur. Qalan izotoplari sünə yolla, toriumu müxtəlif hissəciklərlə bombardman etdikdə alınır.

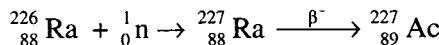
Yer qabığının kütlə ilə skandium $2 \cdot 10^{-3}$ % -ni, ittrium $2,8 \cdot 10^{-3}$ % -ni, lantan $1,8 \cdot 10^{-3}$ % -ni, aktinium isə $6 \cdot 10^{-15}$ % -ni təşkil edir. Skandium, ittrium və lantan nadir torpaq elementləridir və təbiətdə, adətən, lantanoidlərlə, sirkoniumla, torium və başqa elementlərlə rast gəlir. Mineralları tortveytit $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, sterettit $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qadolinit $2\text{BeO} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$, talinit $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, monasit $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Th} \dots)\text{PO}_4$ və başqlarıdır. Aktinium az miqdarda uran filizlərində olur.

Alınması. Skandium, ittrium və lantanı sərbəst halda almaq üçün elektrokimyəvi və metallotermiya üsullarından istifadə olunur. Birinci halda onların flüorid və ya xloridlərini ərinmiş halda elektroliz edirlər. Duzun ərimə temperaturunu aşağı salmaq üçün

ona NaCl və ya KCl əlavə edilir. Metallotermiya üsulu ilə onların halogenidlərini və ya oksidlərini fəal metallarla reduksiya edirlər:



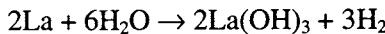
1945-ci ildə Peterson nüvə reaktorunda radiuma neytronlarla təsir etməklə $^{227}_{89}\text{Ac}$ almışdır:



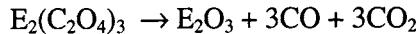
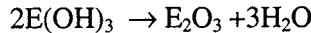
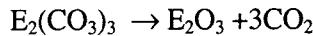
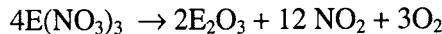
Toriumu α -hissəcikləri, neytron, proton və ya yüksək sürətli deytronlarla bombardman etdikdə aktiniumun izotoplari alınır.

Lantani digər nadir elementlərdən ayırmak çətin olduğu üçün, bir çox hallarda bütün nadir elementlərin birlikdə ərintisini alırlar, ərintidə lantan və seriumun miqdarı digər komponentlərə nisbətən çox olur. Bu qayda ilə alınan material (ərinti) müşmetal (almanca «qarışiq» metal deməkdir) adlanır.

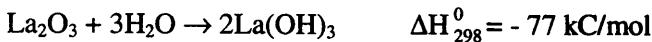
Xassələri. Skandium yarımqrupu elementləri gümüşü-ağ metallardır. Havada onların səthində qoruyucu oksid təbəqəsi əmələ gəlir. Qələvi və qələvi-torpaq metallarından sonra fəal metallardır. Skandium və ittriumu qızdırıldıqda, lantan isə adı şəraitdə sudan hidrogeni çıxarır:



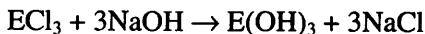
Skandium yarımqrupu elementlərini oksigendə yandırıldıqda E_2O_3 tipli oksidləri alınır. Onları, adətən, nitratlarının, karbonat və hidroksidlərinin, yaxud oksalatlarının termiki parçalanmasından alırlar:



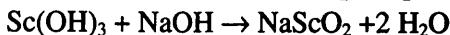
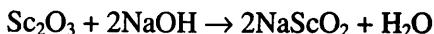
Oksidləri çətinəriyən, rəngsiz kristal maddələrdir, suda yaxşı həll olur. Bunlardan La_2O_3 suda həll olduqda istilik ayrılır və reaksiya bu cəhətdən kalsium-oksidin su ilə söndürülməsi prosesinə oxşayır:



Skandum yarımqrupu elementlerinin hidroksidlərini aşağıdakı kimi də almaq olar:



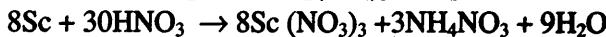
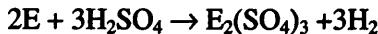
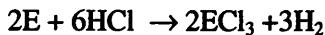
Hidroksidləri ağ rəngli çöküntüdür, suda az həll olur və onların həllolma qabiliyyəti Sc(OH)_3 - Y(OH)_3 - La(OH)_3 - Ac(OH)_3 sırasında getdikcə artır. Bunlardan Sc(OH)_3 zəif amfoter xassəli əsas, La(OH)_3 isə qüvvətli əsasdır. Skandum 3-oksid və skandum 3-hidroksidi qələvilərlə közərtdikdə metaskandatlar alınır:



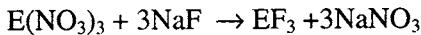
Təzə hazırlanmış Sc(OH)_3 qələvilərin qatı məhlulları ilə hidrokso-skandatlar əmələ gətirir:



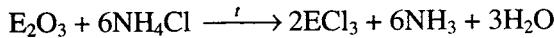
Skandum yarımqrupu elementləri gərginlik sırasında hidrogen-dən əvvəl yerləşir və duru turşulardan hidrogeni çıxarır. Skandiuma duru nitrat turşusu ilə təsir etdikdə ammonium-nitrat alınır:



Skandum, ittrium və lantanı qızdırıldıqda qeyri-metallarla müvafiq birləşmələr əmələ gətirir. Onların hidridləri (EH_3) elementlərindən sintez edilən qara rəngli maddələrdir və digər d-elementlərin hidridlərindən fərqli olaraq oksigenlə asan oksidləşir və su-dan hidrogeni ayırır. Flüoridlərini almaq üçün aşağıdakı tənlik üzrə aparılan mübadilə reaksiyalarından istifadə etmək olar:



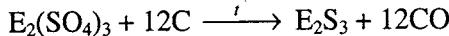
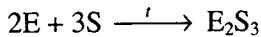
Xloridlərini elementlərindən sintez etməklə yanaşı, aşağıdakı reaksiyalarla da alırlar:



Digər halogenidlərini almaq üçün ECl_3 birləşmələrinə HBr və ya HI ilə təsir etmək olar. Halogenidlərinin əsasi xassəsi Schal₃ - Yhal₃ - Lahal₃ - Achal₃ sırasında getdikcə güclənir. Bunlardan kompleks-əmələğətirmə meyli yalnız ScF_3 üçün müşahidə edilir və onun IA qrup elementləri ilə $Me_3[ScF_6]$ tərkibli krompleks birləşmələri məlumdur. Bunlar suda həll olan davamlı birləşmələrdir, YF_3 ilə fəal qələvi metalların flüoridlərini közərtdikdə flüoroitridlər $Cs_3[YF_6]$, $Rb_3[YF_6]$ əmələ gəlir. Flüoro-lantanatlardan yalnız $Cs_3[Laf_6]$ məlumdur.

Skandium yarımqrupu elementlərinin flüoridləri, onların digər halogenli birləşmələrindən fərqli olaraq, çətin əriyən ($1450 - 1550^{\circ}C$), suda həll olmayan maddələrdir, onlar hiqroskopik deyil, xlorid, bromid və yodidləri (ərimə temperaturları $800 - 900^{\circ}C$) isə hiqroskopik birləşmələrdir, hidroliz nəticəsində $EHal$ tərkibli oksohalogenidlər alınır.

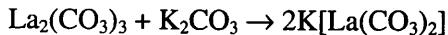
Skandium, ittrium və lantanın sulfidlərini elementlərindən sintez etməklə və ya sulfatlarını karbonla reduksiya etməklə alırlar:



Skandium yarımqrupu elementlərinin E_4C_3 və EN tipli birləşmələri də məlumdur. Onlar bor, karbon və silisiumla ScB_2 , YB_2 , LaB_6 , ScC , YC_2 , LaC_2 tərkibli çətinəriyən intermetallik birləşmələr əmələ gətirir.

Nəzərdən keçirilən elementlərin $Me^1[E(SO_4)_2]$, $Me_2^1[E(NO_3)_5]$ və $Me^1[E(CO_3)_2]$ tərkibli ikiqat duzları alınmışdır. Bu duzların əmələ gəlməsi skandium yarımqrupu elementlərinin karbonatları-

nin ammonium və qələvi metalların karbonatlarının qatı məhlul-larında həll olması ilə izah olunur:



Skandium yarımqrupu elementlərinin $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$, $\text{K}_3[\text{Y}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ kompleks birləşmələri də məlumdur. Normal duzlarından flüoridləri, nitrat və asetatları suda yaxşı həll olur.

Tətbiqi. Skandium, ittrium və lantanın istehsalı baha başa gəldiyindən onların geniş tətbiq sahəsi yoxdur. Skandium temperatura və korroziyaya qarşı davamlı və yüngül olduğu üçün ondan aviasiya və raket texnikasında konstruksiya materialı kimi istifadə oluna bilər. Ittrium –90 izotopu tibbdə şişlərin müalicəsində tətbiq edilir.

Cuqun və poladin temperatura və korroziyaya qarşı davamlılığını artırmaq üçün onlara az miqdarda lantan əlavə edilir. Lantan – ferrit elektron hesablayıcı maşınlar üçün müxtəlif detalların hazırlanmasında, ittrium-ferrit isə radioelektronika və eşitmə cihazlarında istifadə olunur. Lantan –oksid şüşənin şüasındırma qabiliyyətini artırmaq üçün tətbiq edilir. Aktiniumun tətbiq sahəsinin məhdudluğu onun α -şüalanması və birləşmələrinin zəhərli olması ilə əlaqədardır.

3.2. IV B qrup elementləri

Dövri sistemin IVB qrupuna titan, sirkonium, hafnium və kurçatovium d-elementləri daxildir. Valent elektronlarının ikisi atomlarının xarici elektron təbəqəsində, ikisi isə xaricdən əvvəlki təbəqənin d-yarımsəviyyəsində yerləşir: $(n-1)d^2ns^2$. Kimyəvi reaksiyalarda +2,+3, və +4 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Onların dörd-valentli birləşmələrinin davamlılığı Ti – Zr – Hf sırasında artır, ikivalentli birləşmələrinin davamlılığı isə eksinə, azalır. Metalliq xassələri göstərilən sıradə getdikcə güclənir və Ge – Sn – Pb sırasına nisbətən daha kəskin ifadə olunur.

IVB qrup elementlərinin bəzi xassələri 3.2-ci cədvəldə verilmişdir.

IVB qrup elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri	Ti	Zr	Hf	Ku
Valent elektronları	$3d^2 4s^2$	$4d^2 5s^2$	$5d^2 6s^2$	$6d^2 7s^2$
Nisbi atom kütləsi	47,90	91,22	178,49	(260)
Atom radiusu, nm	0,146	0,160	0,159	0,16
İon radiusu, E^{+4} , nm	0,064	0,082	0,082	0,078
İonlaşma enerjisi, eV	I ₁ 6,82 I ₂ 13,57 I ₃ 27,47	6,84 13,13 22,98	7,5 14,90 21,00	- - -
Sıxlığı, g/sm ³	4,50	6,45	13,31	18
Ərimə temperaturu, °C	1668	1855	2220	2100
Qaynama temperaturu, °C	3330	4340	4600	5500

Cədvəldən göründüyü kimi, sirkonium və hafniumun atom və ion radiusları demək olar ki, eynidir. Odur ki, onların kimyəvi xassələri də olduqca yaxındır və bu elementlərin bir-birindən ayrılmazı metalların alınması texnologiyasının ən çətin problemlərdən biri sayılır. Onları ayırmak üçün fiziki üsullardan (xromatografik üsulla, həllədicilərlə ekstraksiya etməklə) istifadə edirlər.

Titan 1791-ci ildə ingilis kimyaçısı və mineraloqu U. Qreqor tərəfindən hazırda ilmenit adlanan menakanit mineralında kəşf edilmiş və ona menakin adı verilmişdir. 1775-ci ildə alman kimyaçısı M. Klaprot rutil mineralında yeni elementin olduğunu müşahidə etmiş və onu yunan əfsanəvi qəhrəmanı Titanın adı ilə adlandırmışdır. 1797-ci ildə müəyyən edilmişdir ki, Qreqor və Klaprotun kəşf etdikləri element eynidir. Element Klaprot tərəfindən adlandırıldığı üçün titanın kəşfi də onun adı ilə bağlıdır. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, hər iki kimyaçı elementi sərbəst halda deyil, TiO_2 şəklində almışlar. Titanı sərbəst halda ilk dəfə 1875-ci ildə rus alimi D.K. Kirillov almış və aparılan işin nəticələrini «Titan üzərində tədqiqat» adlı kitabça şəklində nəşr etmişdir. 1910-cu ildə Amerika kimyaçısı M.Xanter titan 4-xloridi nat-

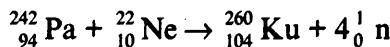
riumla reduksiya etməklə 99% təmiz titan almışdır. Odur ki, titanın sərbəst alınmasında üstünlük Xanterə verilir.

Sirkoniumu 1789-cu ildə M.Klaprot sirkon mineralının tərkibində ZrO_2 şəklində təyin etmiş, 1824-cü ildə isə I.Berselius tərəfindən sərbəst halda alınmışdır. Sirkonium adı ərəbcə «sakun» söyündən götürülmüş və «qızılı» rəngli deməkdir (sirkon mineralının başqa bir növü – qiasint qızılı rənglidir).

Elementlərin kimyevi cəhətdən oxşarlığına ən yaxşı misal sirkoniumla hafnium arasındaki analogiya ola bilər. Hələlik elə bir kimyevi reaksiya məlum deyil ki, onunla bu iki elementi bir-birindən fərqləndirmək mümkün olsun. Bu isə onların atom və ion radiuslarının yaxın olması ilə izah edilir (cədvəl 3.2). Odur ki, hafnium sirkoniumun minerallarında rast gəlir və sirkoniumun kəşf edilməsindən 180 il keçməsinə baxmayaraq sirkon mineralının tədqiqi ilə məşğul olan alımlar onun tərkibində iki elementin olduğunu güman etmirdilər.

72-ci elementin axtarışına XX əsrдə başlanılmışdır. Element 1923-cü ildə Kopenhagendəki nəzəri fizika institutunun əməkdaşları O.Xevesi və O.Koster tərəfindən sirkon mineralının tərkibində rentgen spektral analiz vasitəsilə kəşf edilmiş və şəhərin şərəfinə (Kopenhagenin qədim adı latinca Hafnia olmuşdur) «hafnium» adlandırılmışdır.

104-cü element 1964-cü ildə başda Q.N.Flerov olmaqla bir qrup rus alımları tərəfindən plutoniumun neon nüvələri ilə bombardman edilməsi zamanı alınmış və görkəmli rus fiziki İ.V.Kurçatovun şərəfinə «kurçatovium» adlandırılmışdır:



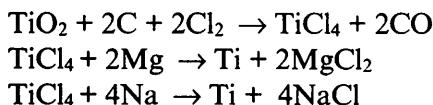
Təbiətdə tapılması. Titan və sirkoniumun hər birinin 5, hifniyun isə 6 izotopu vardır. Onların süni yolla alınmış bir sıra radioaktiv izotoplari da məlumdur.

Titan yer qabığının kütlə ilə $0,63\%$ -ni, sirkonium $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ -ni, hafnium isə $3,2 \cdot 10^{-4}\%$ -ni təşkil edir. Təbiətdə yayılmasına görə titan dördüncü yeri (Al, Fe və manqandan sonra) tutur.

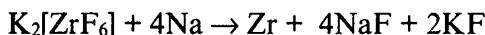
Titanın rutil TiO_2 , ilmenit $FeTiO_3$, perovskit $CaTiO_3$, sfen $CaTiSiO_5$, sirkoniumun baddeleit ZrO_2 , sirkon $ZrSiO_4$ və s. mineralları vardır. Hafniumla zəngin olan mineral yoxdur. Ona sır-

konium filizləri ilə birlikdə rast gəlinir. Odur ki, hafniumu sirkoniumun peyki adlandırırlar.

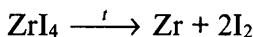
Ahnması. Titanı rutildən alırlar. Bu məqsədlə onu əvvəlcə titan 4-xloridə çevirib, sonra alınan duzu arqon və ya helium mühitində maqnezium, yaxud natriumla reduksiya edirlər:



Göstərilən üsulla sirkoniumu da almaq olar. Onun $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ birləşməsini $800\text{-}900^\circ\text{C}$ -də natriumla reduksiya etməklə də sirkonium alına bilər:



Titan və sirkoniumu yüksək təmiz (99,9%) halda almaq üçün onların TiI_4 və ZrI_4 birləşmələrinin termiki parçalanmasından ($800\text{-}900^\circ\text{C}$ -də və $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$ -də) istifadə olunur. Bu üsul 1924-cü ildə Hollandiya alımları Van Arkel və de-Bur tərəfindən təklif edilmişdir:

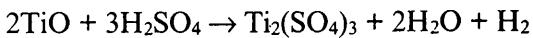


Hafniumu almaq üçün sirkoniumun alınma üsullarından istifadə olunur.

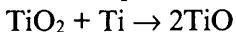
Xassələri. Titan, sirkonium və hafnium gümüşü-ağ, çətin əriyən metallardır. Titan yüngül, sirkonium və hafnium isə ağır metaldır. Mexaniki xassələri onların təmizlik dərəcəsindən aslidir. Oksigen, azot, hidrogen, karbon, bor və s. qarışıqlar bu metalların plastikliyini azaldır.

Titan və onun analoqları iki allotropik modifikasiya əmələ gətirir. α -Modifikasiyaları adı şəraitdə, β -modifikasiyaları isə uyğun olaraq 882°C , 862°C və 1700°C -də davamlı olur.

Titan yarımqrupu elementləri havada qaldıqda onların səthi qoruyucu oksid (EO_2) təbəqəsi ilə örtülür, adı şəraitdə az fəal metallardır. Oksigendə yandırıldıqda bu elementlərin baş oksidləri EO_2 alınır. Titanın TiO və Ti_2O_3 tipli oksidləri də vardır. Titan 2-oksid əsasi oksiddir, duru sulfat turşusunda həll olduqda reduksiyaedici xassə göstərir:



Titan 2-oksidi 1550°C -də vakuumda və ya arqon mühitində aşağıdakı reaksiya əsasında almaq olar:



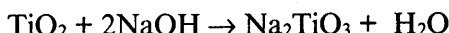
Titan 2-oksid suda həll olmur, ona uyğun gələn hidroksidi almaq üçün titan 2-halogenidə qələvilərlə təsir edirlər. Titan 2-hidroksid qara rəngli, suda həll olmayan birləşmədir, su ilə təsir etdikdə tədricən oksidləşir:



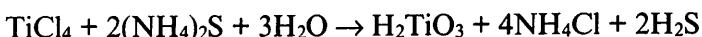
Titan 3-oksid titan 4-oksidi 1200°C -də hidrogenlə reduksiya etməklə, yaxud aşağıdakı reaksiya üzrə alınır:



Titan 3-oksid praktiki olaraq suda həll olmur. Titanın üçvalentli duzlarına qələvi ilə təsir etdikdə bənövşəyi rəngli $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tərkibli çöküntü alınır. Titan 4-oksid və sirkonium 4-oksid amfoter birləşmələrdir. Onları qələvilərlə əritdikdə titanatlar və sirkonatlar əmələ gelir:



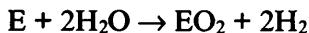
Titanat turşusu α - və β -formada olur. α -Titanat (ortotitanat) turşusu aşağı temperaturda titan 4-xloridin hidrolizindən alınır. Hidrolizi yüksək temperaturda apardıqda isə β -titanat (metatitanat) turşusu əmələ gelir. Onu aşağıdakı reaksiya əsasında da almaq olar:



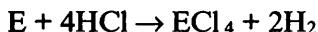
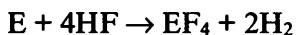
H_4TiO_4 və H_2TiO_3 zəif turşulardır. H_4TiO_4 mineral turşularda, H_2TiO_3 isə yalnız HF və qatı sulfat turşusunda həll olur. Qələvilərlə əritdikdə H_2TiO_3 qələvinin miqdərindən asılı olaraq orto-, meta- və polititanatlar əmələ gətirir. Sirkonium 4-xloridə soyuq halda qələvilərlə təsir etdikdə α -sirkonat turşusu $[\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (x>1)]$ alınır. β -Sirkonat turşusu (sirkonil-hidroksid) $[\text{ZrO(OH)}_2]$ isə sirkonium 4-xloridə qələvinin isti məhlulu ilə təsir etməklə, yaxud metasirkonatların ($\text{Me}_2^+\text{ZrO}_3$) hidrolizindən alınır.

Yüksək temperaturda dördvalentli hafnium duzlarının hidrolizindən, yaxud onlara qələailərlə təsir etdikdə hafnium 4-hidroksid əmələ gəlir. $Ti(OH)_4$ - $Zr(OH)_4$ - $Hf(OH)_4$ sırasında birləşmələrin əsası xassəsi qüvvətlənir.

Titan yarımqrupu elementləri $600\text{-}800^{\circ}\text{C}$ -də suyu parçalayır:



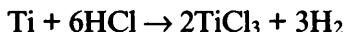
Hidrogen-halogenidlərin titan yarımqrupu metallarına təsiri müxtəlifdir. Susuz halda maye HF onların səthində qoruyucu EF_4 təbəqəsi əmələ gətirir. Qaz halında HF və HCl ilə təsir etdikdə reaksiya aşağıdakı tənliklər üzrə gedir:



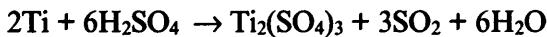
Titan yarımqrupu metalları qatı flüorid turşusunda yaxşı həll olur:



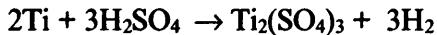
Qatı xlorid turşusu sirkonium və hafniuma təsir etmir. Titanla reaksiyada isə $TiCl_3$ əmələ gəlir:



Titan, sirkonium və hafniuma oksigenli turşuların təsiri də müxtəlifdir. Sulfat turşusunun qatı isti məhlulunda yalnız titan həll olur:



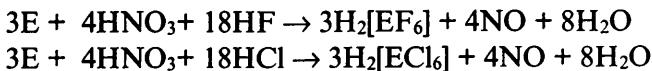
Titana duru isti sulfat turşusu məhlulu ilə təsir etdikdə isə hidrogen ayrılır:



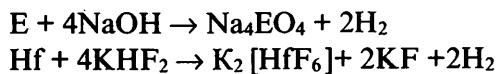
Qatılığından asılı olmayaraq nitrat turşusu isti halda belə titan yarımqrupu metallarına təsir etmir. Metalın səthindən oksid təbəqəsini təmizlədikdə isə titan H_2TiO_3 turşusuna qədər oksidləşir:



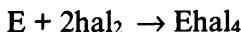
Nəzərdən keçirilən metalların hər üçü $\text{HF} + \text{HNO}_3$ qarışığında və zərhəldə həll olur:



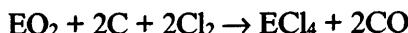
Titan və sirkoniumu qələvilərlə əritdikdə həll olur, hafnium isə ərinmiş KHF_2 -də həll olaraq $\text{K}_2[\text{HF}_6]$ əmələ gətirir:



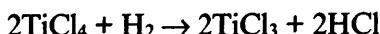
IVB qrup elementlərini halogenlərlə $150 - 400^\circ\text{C}$ -də qızdırıqdırda müvafiq duzları alınır:



Bu metalların baş oksidlərinin hər birinin ayrılıqda karbonla qarışığını közərdib ona xlorla təsir etdikdə də ECl_4 alınır:



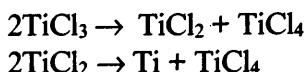
Titan 4-xloridi 650°C -də hidrogenlə reduksiya etdikdə titan 3-xlorid əmələ gelir:



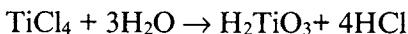
Titan 3-xlorid reduksiya edicidir və havada asanlıqla oksidləşir:



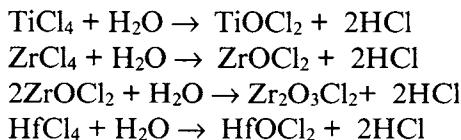
Titan 3-xlorid 400°C -də disproporsiya reaksiyasına daxil olur və alınan titan 2-xlorid daha yüksək temperaturda disproporsiallaşır:



Titan 4-xlorid nəm havada tədricən hidrolizə uğrayır:



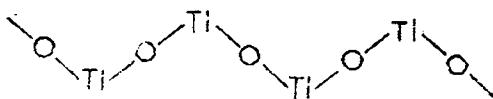
Titan, sirkonium və hafniumun Ehal_4 tərkibli duzları hidroliz olunduqda tərkibində TiO^{+2} (titanyl), ZrO^{+2} (sirkonil), $\text{Zr}_2\text{O}_3^{+2}$ (disirkonil), HfO^{+2} (hafnil) və $\text{Hf}_2\text{O}_3^{+2}$ (dihafnil) qrupları olan ok-soduzlar əmələ gəlir:



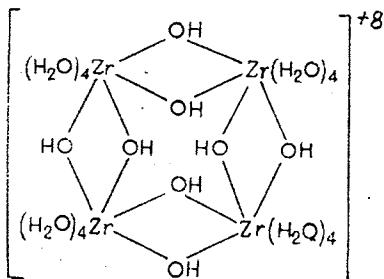
HfOCl_2 aşağıdakı reaksiya əsasında da alınır:



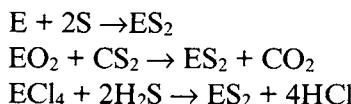
Tərkibində $(\text{TiO}^{+2})_n$ qrupu olan titanyl duzları zəncirvari qrupluşa malikdir:



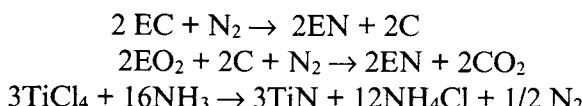
ZrCl_4 və HfCl_4 birləşmələrinin hidrolizi nəticəsində çoxnüvəli komplekslər əmələ gəlir. Məsələn, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -nun kristal qəfəsində $[\text{Zr}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{OH})_8]^{+8}$ kationu olur:



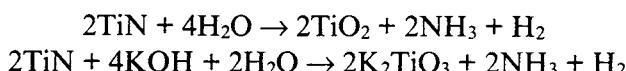
IV B qrup elementlərinin ES_2 tərkibli sulfidləri onların kü-kürdlə qarşılıqlı təsirindən, eləcə də baş oksidlərini CS_2 ilə və ya ECl_4 duzlarına temperatur şəraitində H_2S ilə təsir etdikdə alınır:



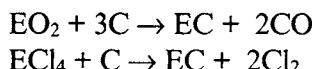
Titan yarımqrupu elementləri $800^{\circ}C$ -də azotla birləşərək nitridlər əmələ gətirir. Nitridlərini aşağıdakı reaksiyalar əsasında da almaq olar:



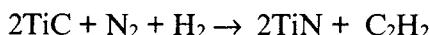
Qızdırıldıqda TiN su buxarı və qələvilərin məhlulu ilə reaksiyaya daxil olur:



IVB qrup elementlərinin karbidləri yüksək temperaturda elementlərindən sintez olunur. Onları EO_2 və ya ECl_4 ilə karbonun qarşılıqlı təsirindən də almaq olar:



$1800-1900^{\circ}C$ -də titan-karbide azot və hidrogenlə təsir etdikdə reaksiya aşağıdakı kimi gedir:



TiC , ZrC və HfC çətin əriyən (ərimə temperaturları $3140^{\circ}C$, $3630^{\circ}C$ və $3890^{\circ}C$ -dir) maddələrdir.

Tətbiqi. Titanın dünya miqyasında istehsalı 1948-ci ildə 2,5 t, 1954-cü ildə 7000 t, 1957-ci ildə isə 30000 t olmuşdur. Sənayedə istehsal tempinin belə böyük sürətlə artması heç bir metal üçün

müşahidə edilməmişdir. Bu onunla əlaqədardır ki, titan müasir texnikanın əsas konstruksiya materiallarından biridir. Onun əsasında alınan ərintilər yüngül, yüksək temperatur və korroziyaya qarşı davamlı olur. Məsələn, BT 5-1 (5% Al, 2,5% Sn və 92,5% Ti), BT 3-1 (5,5% Al, 2% Mo, 2% Cr, 1% Fe, 0,25% Si, 89,25% Ti), BT 1-5 (3% Al, 8% Mo, 11% Cr, 78% Ti) və s. belə ərintilərdəndir. Tərkibində titan olan ərintilər aviasiyada, raket texnikasında, atom reaktorlarında, gəmi- və maşınqayırmada, kimya sənayesi üçün müxtəlif cihazların istehsalında, elektrotexnikada və s. sahələrdə tətbiq edilir.

Titan insan orqanizmində baş verən kimyəvi proseslərə və qanın plazmasına qarşı yüksək dərəcədə davamlı və inert olduğundan, tibbdə sümüyü və ürək qulaqcıqlarını əvəz edən hissələrin hazırlanmasında tətbiq edilir.

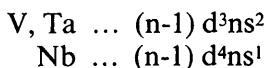
Titan - karbidin WC ilə ərintisi yüksək bərkliyə malikdir. Ondan dəmiri kəsmək və deşmək üçün alətlər hazırlanır. TiC polad istehsalında oksigenin kənar edilməsində, TiN daş-qasıların cilalanmasında, TiO_2 isə üzvi sintezdə katalizator kimi tətbiq edilir. TiO_2 əsasında hazırlanan aq rəngli yağılı boyalar, ZnO əsaslı boyalara nisbətən işığa və turşulara qarşı davamlı olur. Titan 4-xloridin trietil-alüminiumla qarışığından etilenin polimerləşməsində katalizator (Siqler-Natta katalizatoru) kimi istifadə olunur. Ümumiyyətlə, istifadə olunmasına görə titan metallar içərisində altıncı yeri (Fe, Al, Cu, Zn və Pb-dan sonra) tutur.

Hafniuma nisbətən sirkoniumun neytronları udmaq qabiliyyəti cüzi olduğu üçün o, təmiz halda atom texnikasında tətbiq edilir. Onun karbidindən ZrC şüşəkəsən və cilalayıcı alətlər hazırlanır. ZrO_2 genişlənmə əmsalı və elektrikkeçiriciliyi kiçik olan odadavamlı (ərimə temperaturu 2850°C -dir) maddədir. Onun az miqdarda HfO_2 ilə qarışığından hazırlanan iri və şəffaf kristallara Rusiya EA-nın P.N.Lebedev adına Fizika İnstitutunun (FİAN) şərəfinə fianitlər adı verilmişdir. Fianitlər bərk, kimyəvi davamlı və yüksək şüasındırma qabiliyyətinə malik olan birləşmələrdir. Onlardan texniki məqsədlər üçün istifadə olunur və bəzək şeyləri hazırlanır.

Hafniumdan atom reaktorlarında tətbiq edilən tənzimləyici millər və mühafizə qurğuları hazırlanır. 20% HfC ilə 80% TaC ərintisinin ərimə temperaturu 3390°C -dir. Bundan hazırlanmış məmulatların termiki davamlılığı yüksək olur.

3.3. V B qrup elementləri

Dövri sistemin V B qrupuna vanadium, niobium, tantal və nilsborium d-elementləri daxildir. Bu elementlərin valent elektronları atomlarının iki sonuncu təbəqəsində yerləşir:



Vanadium yarımqrupu elementlərinin oksidləşmə dərəcəsi +2 ilə +5 arasında dəyişir. Onların +5 oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn birləşmələri daha davamlıdır. Aşağı valentli birləşmələri reduksiyaedici xassə dəyişir və bu xassələri V – Nb – Ta sırasında getdikcə artır. Əsas yarımqrup elementlərinə oxşarlığı onların beş-valentli birləşmələrində müşahidə edilir. Atomlarının xarici təbəqəsində 1 və 2 elektronun olması onların metalliq xassələrini xarakterizə edir və bu xassələri V – Nb – Ta sırasında getdikcə qüvvətlənilir. VB qrup elementlərinin bəzi xassələri 3.3-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 3.3

VB qrup elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri	V	Nb	Ta
Valent elektronları	$3\text{d}^3 4\text{s}^2$	$4\text{d}^4 5\text{s}^1$	$5\text{d}^3 6\text{s}^2$
Nisbi atom kütləsi	50,94	92,91	180,95
Atom radiusu, nm	0,134	0,146	0,146
İon radiusu, E^{+5} , nm	0,059	0,066	0,066
İonlaşma enerjisi I_1 , eV	6,74	6,88	7,89
Sıxlığı, q/sm^3	5,96	8,57	16,69
Ərimə temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	1900	2470	3015
Qaynama temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	3400	4760	5500

Vanadium 1830-cu ildə İsviç kimyaçısı və mineraloqu Nils Sefstrem tərəfindən kəşf edilmiş və duzların gözəl rənginə görə qədim skandinaviyalıların əfsanəvi gözəllik ilahəsi Vanadisin şərəfinə adlandırılmışdır. 41-ci element ingilis alimi Çarrlz Xatçet tərəfindən 1801-ci ildə kəşf edilmişdir. O, Amerikadan Britaniya muzeyinə göndərilən qara rəngli mineralı analiz etdikdə naməlum element oksidini ayırmış və onu yeni element olaraq kolumbium, mineralı isə kolumbit adlandırmışdır. Bir il sonra İsviç kimyaçısı A.Ekeberq həmin mineraldan başqa bir element ayırmış və onu tantal adlandırmışdır. Hər iki oksidin xassələri çox oxşar olduğuna görə 40 il müddətində eksər kimyaçılar onları eyni element oksidi kimi qəbul etmişlər.

1844-cü ildə alman kimyaçısı Henrix Roze Bavariyada tapılmış kolumbit mineralını analiz etdikdə də iki müxtəlif oksidə rast gəlmışdır. Onlardan biri artıq məlum olan tantal-oksidi idi. H.Roze ikinci oksidə aid olan elementi niobium adlandırmışdır. Niobium və tantalın adları onların xassələrinin oxşar olmaları ilə əla-qədardır (Niobeya qədimdə işgəncə və əzab çəkmiş mifoloji Tantalın qızının adıdır).

Element uzun müddət iki cür (kolumbium, niobium) adlandırılmasına görə 1950-ci ildə Nəzəri və Tətbiqi Kimyanın Beynəlxalq İttifaqı 41-ci elementi niobium, minerali $[(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{TaO}_3)_2]$ isə kolumbit adlandırmağı qərara almışdır.

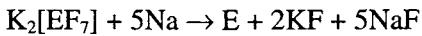
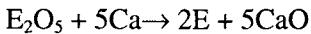
1866-ci ildə İsviç alimi Blomstrand niobiumun xlорidini hidrogenlə reduksiya edərək sərbəst metal almışdır.

105-ci element 1970-ci ilin fevral ayında Q.N.Flerovun rəhbərliyi ilə süni yolla sintez edilmiş və Danimarka fiziki Nils Borun şərəfinə adlandırılmışdır. Element həmin ilin aprel ayında Amerikada alınmış və alman alimi Otto Hanın şərəfinə hanium adlandırılmışdır.

Təbiətdə tapılması. Vanadiumun iki, niobiumun bir, tantalın isə iki izotopu məlumdur: $^{51}_{23}\text{V}$ (99,75%), $^{52}_{23}\text{V}$ (0,25%), $^{93}_{41}\text{Nb}$ (100%), $^{181}_{73}\text{Ta}$ (99,99%), $^{180}_{73}\text{Ta}$ (0,01%). Onların radioaktiv izotoplari da alınmışdır. Vanadium yer qabığının kütlə ilə 0,015%-ni, niobium $1 \cdot 10^{-3}\%$ -ni, tantal isə $2 \cdot 10^{-4}\%$ -ni təşkil edir və səpələnmiş elementlərdir. Vanadium təbiətdə patronit V_2S_5 , vanadinit $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}$, sulvanit Cu_2VS_4 , alait $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, karnotit $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ və başqa minerallar şəklində tapılır.

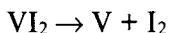
Niobium və tantal, adətən, birlikdə $\text{Me}^{+2}\text{E}_2\text{O}_6$ ($\text{Me}^{+2} = \text{Fe}^{+2}$, Mn^{+2}) tərkibli minerallar şəklində rast gəlir.

Alınması. Vanadium, niobium və tantalı sərbəst halda almaq üçün onların filizlərini müvafiq oksidlərə, yaxud sadə və ya kompleks halogenidlərə çevirib, metallotermiya üsulu ilə reduksiya edirlər:

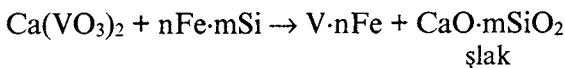


Sənayedə niobiumu və tantalı bir çox hallarda oksidlərini ərinmiş flüoridlərlə $\text{K}_2[\text{EF}_7]$ qarışığını elektroliz etməklə alırlar.

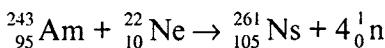
Yüksək təmiz vanadium almaq üçün onların yodidlərinin vakuumda termiki parçalanmasından istifadə olunur:



Texniki məqsədlər üçün bu elementləri ferrovanadium, ferroniobium və ferrotantal ərintiləri şəklində alırlar.

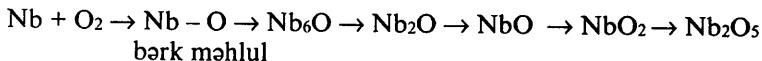


Nilsborium nüvə reaksiyası əsasında alınmışdır:

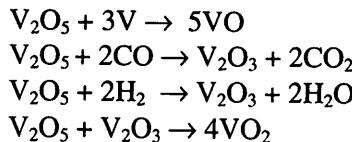


Xassələri. Vanadium, niobium və tantal açıq boz rəngli, çətin əriyən, plastik metallardır. Tantal yüksək istilikkeçirmə qabiliyyətinə malikdir. Vanadiuma az miqdarda karbon qarışdırıldıqda o, bərk olur və ərimə temperaturu 1900°C -dən 2700°C -ə qədər artır. Bu metalların tərkibində O_2 , N_2 , H_2 , C və B kimi qarışqlar olduqda, onlar dəyişkən tərkibli birləşmələrin əmələ gəlməsi hesabına kövrək olur. Onların fiziki-kimyəvi xassələri təmizlik dərəcəsindən asılıdır. Məsələn, təmiz vanadiumu biçaqla kəsmək olur.

Adı şəraitdə vanadium yarımqrupu elementləri yüksək kimyəvi davamlılıqları ilə fərqlənir. Onları oksigendə yandırıldıqda baş oksidləri E_2O_5 alınır. Niobiumun oksigenlə reaksiyası aşağıdakı mərhələlər üzrə gedir:

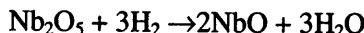


Xassələrinə görə Nb_6O və Nb_2O metalabənzər birləşmələrdir. Vanadiumun VO , V_2O_3 , VO_2 , niobiumun isə NbO , Nb_2O_3 və NbO_2 tipli oksidləri də məlumdur. Bunlardan EO və E_2O_3 əsasi, EO_2 amfoter, E_2O_5 isə turşu xassəli oksiddir. E_2O_5 tipli oksidlərinin turşu xassəsi V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5 sırasında getdikcə zəifləyir. Vanadiumun VO , V_2O_3 və VO_2 oksidlərini dolayı yolla alırlar:

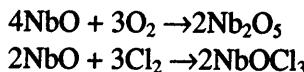


Vanadium 2-oksid açıq boz rəngli, suda həll olmayan kristal maddədir, duru turşularda həll olur, elektri ki yaxşı keçirir. Vanadiumun ikiyalentli birləşmələri olduqca davamsızdır və buna görə də onlar az xarakterikdir. Vanadium 2-oksid yalnız yüksək temperaturda davamlıdır. Onu hətta tədricən soyutduqda belə parçalanır və bu zaman nisbətən davamlı oksidləri əmələ gəlir.

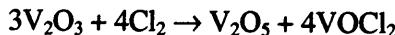
Niobium 2-oksidi aşağıdakı reaksiya əsasında almaq olar:



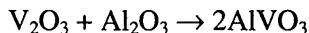
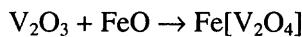
Niobium 2-oksid qara rəngli, suda həll olmayan kristal maddədir, flüorid və xlorid turşularında həll olur, havada və ya oksigendə qızdırıldıqda, yaxud xlorla təsir etdikdə oksidləşir:



Vanadium 3-oksid suda pis həll olan, qara rəngli krsital maddədir, turşularla müvafiq duzlar əmələ gətirir, havada tədricən oksidləşdikdə vanadium 4-oksid əmələ gəlir, qızdırıldıqda xlorla qarşılıqlı təsirdə olur:



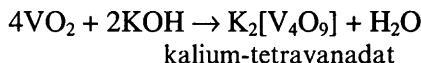
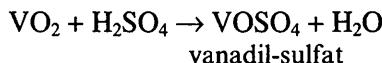
Vanadium 3-oksidi iki və üçivalentli metal oksidləri ilə közərt-dikdə duzlar alınır:



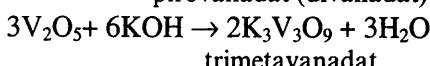
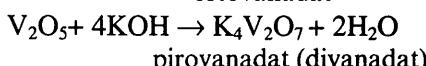
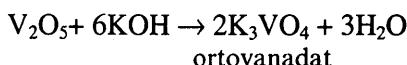
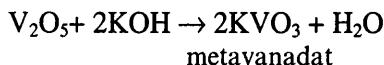
Vanadium 3-oksid birli spirtlərin parçalanmasında katalizator kimi və rəngli şüşə istehsalında tətbiq edilir.

Niobium 3-oksid və niobium 4-oksid niobium 5-oksidin reduksiyasından alınır. Bu oksidlər tünd göy rəngli, suda və turşularda (flüorid turşusundan başqa) həll olmayan, toz halında maddələrdir, havada qızdırıldıqda oksidləşir.

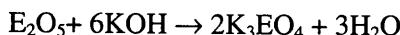
Vanadium 4-oksid VO_2 (V_2O_4) suda çətin həll olan, tünd göy rəngli kristal maddədir, amfoter xassə daşıyır, turşularla vanadil-lər, qələvilərlə tetravanadatlar əmələ gətirir:



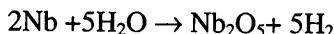
Vanadium 5-oksid çəhrayı rəngli toz halında, niobium 5-oksid və tantal 5-oksid isə rəngsiz kristal maddələrdir. V_2O_5 suda demək olar ki, həll olmur. Fosfor və arsendən fərqli olaraq, vanadium 5-oksidə uyğun gələn HVO_3 (meta-), H_3VO_4 (orto-) və $H_4V_2O_7$ (piro-) turşular məlum deyil. Bu turşulara uyğun gələn duzlar davamlı birləşmələrdir və onları vanadium 5-oksidə qələvilərlə təsir etməklə alırlar:



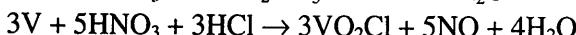
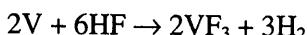
Niobium 5-oksid və tantal 5-oksid suda və turşularda praktiki olaraq həll olmur. Qələvilərlə közərtidikdə isə niobatlar və tantalatlar əmələ gəlir:



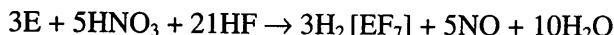
Vanadium yarımqrupu elementlərinə adı şəraitdə su və duru turşular təsir etmir. Yüksək temperaturda niobium sudan hidrogen çıxarır:



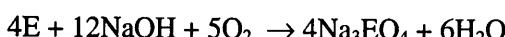
Vanadium flüorid turşusunda, qatı nitrat turşusunda və zər-həldə, qızdırıldıqda isə qatı sulfat turşusunda həll olur:



Niobium və tantal yalnız flüorid və nitrat turşularının qarışığında həll olur:

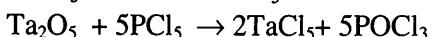
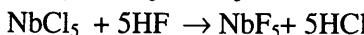


Nəzərdən keçirilən elementlər oksidləşdiricidərin iştirakı ilə qələvilərdə də həll olur:

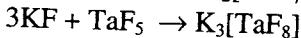
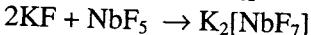
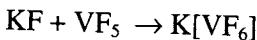


Niobium və tantal halogenlərlə Ehal_5 , vanadium isə VF_5 tərkibli halogenidlər əmələ gətirir. Bunlardan yalnız tantal 5-yodid dolayı yolla (TaBr_5 və susuz HI qarışığının bir neçə dəfə distilləsin-dən) alınır.

Vanadium və onun analoqlarının pentahalogenidlərini aşağıdakı reaksiyalarla da almaq olar:



Vanadium, niobium və tantalin pentafluoridləri qələvi metal-ların fluoridləri ilə müvafiq kompleks birləşmələr əmələ gətirir:

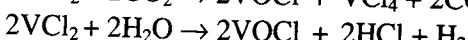


Eyni qayda ilə niobium və tantalin $K[NbCl_6]$ və $K[TaCl_6]$ kompleksləri alınır.

Vanadiumun $Vhal_2$, $Vhal_3$ və $Vhal_4$ tərkibli halogenidləri də məlumdur. Bunlardan ətraflı öyrənilən vanadium 2-xloriddir. Onu vanadium 3-xloridin termiki parçalanmasından alırlar:



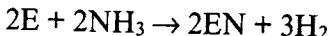
Vanadium 2-xlorid qüvvətli reduksiyaedicidir. O, karbon qazı və ya su ilə asanlıqla oksidləşir:



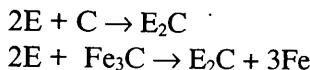
Niobium və tantalin üçvalentli halogenidlərini almaq üçün yüksək valentli halogenidlərini hidrogenlə reduksiya edirlər. $Ehal_5$ tipli birləşmələrini $300 - 600^{\circ}C$ temperatur intervalında müvafiq metalla reduksiya etdikdə dördvalentli halogenidləri alınır:



Bu birləşmələr qara rəngli bərk maddələrdir və $300^{\circ}C$ -dən yüksək temperaturda (NbF_4 müstəsna olmaqla) süblimə edirlər. Vanadiumun VN , V_2N , VP , VP_2 , VB , VB_2 , V_3B_4 birləşmələri də məlumdur. Vanadium yarımqrupu elementlərinin nitridləri çətin əriyən, metalkeçiriciliyinə malik olan bərk maddələrdir. Onları almaq üçün ya elementə, yaxud da onun oksidinə ammonyakla təsir edirlər:



Karbidləri aşağıdakı reaksiyalara əsasən alınır:



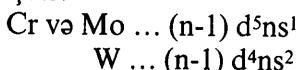
Vanadiumun V_5C , V_2C , V_4C_3 və VC , niobium və tantalın isə E_2C və EC tərkibli karbidi vardır. Bunlar bərk, termiki və kimyəvi davamlı metalabənzər birləşmələrdir.

Tətbiqi. Vanadium əsas etibarilə xüsusi polad növlərinin hazırlanmasında istifadə olunur. Tərkibində 0,1- 0,3% vanadium olan polad zərbəyə qarşı davamlı olur. Bundan çuquunun legirlənməsində, avtomobil oxlarının və müxtəlif alətlərin hazırlanmasında istifadə olunur.

Niobium yüksək temperatura və korroziyaya qarşı davamlı polad növlərinin alınmasında istifadə edilir. Onun temperatura qarşı davamlı ərintiləri idarə olunan mərmilərin, kosmik gəmilərin, raket və təyyarələrin istehsalında tətbiq edilir. Tərkibində 1 – 4% niobium olan poladdan yüksək təzyiqdə istifadə olunan çənlər hazırlanır. Niobium qaynaq materialı kimi də tətbiq edilir. Tantalın qazuducu xassəsinə görə ondan vakuum texnikasında istifadə edilir. Tibbdə tantal sümüyün zədələnmiş hissəsini əvəz etmək üçün tətbiq edilir.

3.4. VI B qrup elementləri

Dövri sistemin VI B qrupunu xrom, molibden və volfram d-elementləri təşkil edir. Bu yarımqrupa 1974-cü ildə süni yolla alınan 106-ci element ekavolfram da daxildir. Xrom və molibdenin atomunda valent elektronlarından biri, volframda isə ikisi xarici elektron təbəqəsində, qalani da xaricdən ikinci təbəqənin d-yarım-səviyyəsində yerləşmişdir:



Xrom və molibden normal halda altivalentli, volfram isə dördvalentlidir. Bu elementlər birləşmələrdə sıfırdan +6-ya qədər oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Xrom üçün +3 və +6, molibden və volfram üçün isə +6 oksidləşmə dərəcəsi daha xarakterikdir. VIB qrup elementlərinin bəzi xassələri 3.4-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 3.4

VIB qrup elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri	Cr	Mo	W
Valent elektronları	3d ⁵ 4s ¹	4d ⁵ 5s ¹	5d ⁴ 6s ²
Nisbi atom kütləsi	51,996	95,94	183,85
Atom radiusu, nm	0,127	0,137	0,140
İon radiusu, nm,	E ⁺³ E ⁺⁶	0,064 0,035	- 0,065
İonlaşma enerjisi, eV	I ₁ I ₂ I ₃	6,76 16,49 30,95	7,10 16,15 27,13
Sixlığı, g/sm ³	7,2	10,22	19,32
Ərimə temperaturu, °C	1850	2620	3380
Qaynama temperaturu, °C	3390	4800	5900

Cədvəldən göründüyü kimi, xrom və onun analoqlarının ionlaşma enerjisi Cr – Mo - W sırasında tədricən artır. Bu isə onların metalliq xassələrinin həmin sırada zəifləməsi ilə əlaqədardır.

Xrom 1797-ci ildə fransız alimi L.Vokelen tərəfindən krokoit mineralının tərkibində kəşf edilmişdir. Xromun birləşmələrinin rəngi müxtəlif olduğu üçün onun adı yunanca rəng mənasını verən «xroma» sözündən götürülmüşdür.

1790-ci ildə isveç kimyaçısı K.Şeyele yazmaq üçün işlədilən bir mineralı (indiki molibdeniti) qatı nitrat turşusunda həll etdiğdə çöküntü şəklində turşu xassəli, ağ rəngli oksid almışdır. Helm adlı başqa bir kimyaçı çöküntünü kömürlə reduksiya etmiş və alınan yeni metal Şeyele tərəfindən molibden adlandırılmışdır. Beləliklə, elementə ondan xassə etibarilə kəskin fərqlənən başqa metalin adı verilmişdir, çünki latınca molibdaena qədim yunan dilində «molubdos» sözündən götürülmüş və qurğuşun deməkdir. Bu da onunla əlaqədardır ki, əvvəllər kağız üzərində iz sala bilən bütün mineralları, o cümlədən qrafiti, qaleniti (PbS), qurğuşunu və eləcə də hazırda molibdenit adlanan mineralı molibdaena adlandırıldılardır. Hətta uzun müddət qrafiti molibdenitdən fərqləndirə bilmirdilər.

Molibdeni 1817-ci ildə təmiz halda onun oksidini hidrogenlə reduksiya etməklə Berselius almış, atom kütłesini təyin etmiş və xassələrini öyrənmişdir.

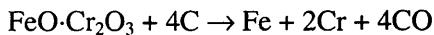
Son illərə qədər 74-cü element Amerikada, İngiltərədə, Fransa və İtaliyada tunqsten (isveç dilində ağır daş deməkdir) adlandırıldı. 1783-cü ildə ispan kimyaçıları Elquyar qardaşları «volfram» adlı saksoniya mineralindən naməlum elementin sarı rəngli, turşu xassəli oksidini almışlar. Mineralın tərkibində bu oksid Fe və Mn oksidləri ilə birlikdə olur. Onlar yeni elementi volfram, mineralı isə volframit adlandırmağı təklif etmişlər. Bununla belə, tarixi məlumatlara görə elementin kəşfi Şeyelenin adı ilə bağlıdır, çünkü hələ 1781-ci ildə o, eynilə həmin oksidi başqa bir mineraldan almış və onu tunqsten (ağır daş) adlandırmışdır. Sonralar Şeyele müəyyən etmişdir ki, onun aldığı oksid rənginə, xassələrinə görə molibden oksidindən fərqlənir və mineralın tərkibində kalsiumla birlikdə olur. Tunqsten mineralı (CaWO_4) hazırda Şeyelenin şərəfinə şeyelit adlanır.

Xrom, molibden və volframin kompleks birləşmələrdə koordinasiya ədədi 4 və 6 olur. Bundan başqa molibden və volframin koordinasiya ədədi 8 olan kompleks birləşmələri də vardır. Başqa d-elementləri kimi bu elementlər aşağı oksidləşmə dərəcəsində kation, yüksək oksidləşmə dərəcəsində isə anion komplekslər əmələ gətirir.

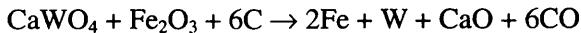
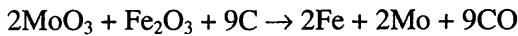
Təbiətdə tapılması. Xromun kütłə ədədi 50,52 (83,76%), 53 və 54 olan dörd izotopu, molibdenin kütłə ədədi 92±100 arasında dəyişən ($^{98}_{42}\text{Mo}$ 23,75%) yeddi, volframin isə kütłə ədədi 180±186 olan yeddi stabil izotopu vardır. $^{184}_{74}\text{W}$ (30,6%) və $^{186}_{74}\text{W}$ (28,4%) volframin ən geniş yayılan izotoplarıdır.

Xrom yer qabığının kütłə ilə $3,5 \cdot 10^{-2}$ %-ni, molibden $1,1 \cdot 10^{-4}$ %-ni, volfram isə $1 \cdot 10^{-4}$ %-ni təşkil edir. Mineralları xromit $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, krokoit PbCrO_4 , uvarovit $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$, stixtit $2\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Cr}(\text{OH})_3$, dobrelit $\text{FeS} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3$, molibdenit MoS_2 , vulfenit PbMoO_4 , povellit CaMoO_4 , şeyelit CaWO_4 , volframit $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$, ştolpit PbWO_4 və başqalarıdır.

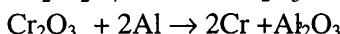
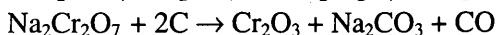
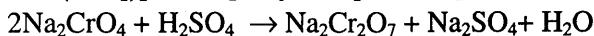
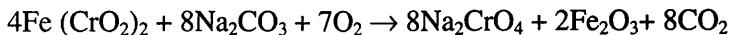
Alınması. Xromiti elektrik sobalarında karbonla reduksiya etdikdə tərkibində 60-65% xrom və 4-6% karbon olan xromun dəmirlə ərintisi-ferroxrom alınır. Bundan polad növlərinin istehsalında istifadə olunur:



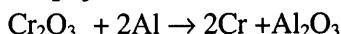
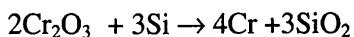
Ferromolibden və ferrovolframda isə əsas metalin miqdarı 50%-ə qədər olur. Onları aşağıdakı kimi almaq olar:



Xrom nisbətən təmiz halda alüminotermiya üsulu ilə alınır və proses aşağıdakı mərhələlər üzrə gedir:

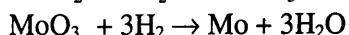
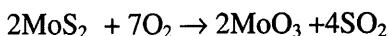


Xrom 3-oksidi silisiumla, yaxud alüminiumla reduksiya etməklə də sərbəst xrom alırlar:

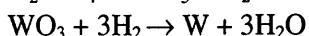
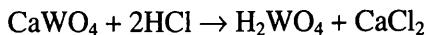


Yüksək təmizliyə (99,8%) malik olan xrom elektroliz üsulu ilə alınır. Bu məqsədlə xrom 6-oksidin 25%-li suda məhlulu ilə 0,2%-li sulfat turşusu məhlulunun qarışığını elektroliz edirlər.

Molibden pirometallurgiya üsulu ilə alınır:



Volframın alınması aşağıdakı reaksiyalara əsaslanır:

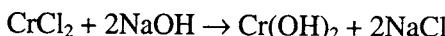


Xassələri. Cr, Mo və W gümüşü-ağ, olduqca bərk və çətin əriyən metallardır. İstiliyi və elektriği yaxşı keçirir. Təqribən 370°C -də

onun bəzi fiziki xassələri kəskin surətdə sıçrayışla dəyişir. Məsələn, daxili sürtünməsi yüksək, plastiklik modulu isə minimum olur. Bu temperaturda xromun elektrik müqaviməti, xətti genişlənmə əmsali və termoelektrik hərəkətverici qüvvəsi də kəskin dəyişir.

Xrom və onun analogları adı şəraitdə passiv metallardır. Yüksək temperaturda bir sira qeyri-metallarla birləşir. Xrom oksigenlə CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 və CrO_3 , molibden Mo_2O_3 , MoO_2 və MoO_3 , volfram isə WO_2 və WO_3 tipli oksidlər əmələ gətirir.

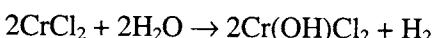
Xrom 2-oksidi xromun civə ilə ərintisinin (CrHg_3 və CrHg) oksigenlə oksidləşməsindən alırlar. CrO qara rəngli bərk maddədir, 100°C -dən yüksək temperaturda xrom 3-oksidə çevrilir, suda həll olmur, ona uyğun gələn xrom 2-hidroksid dolayı yolla alınır:



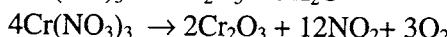
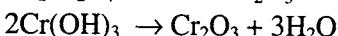
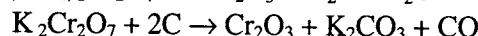
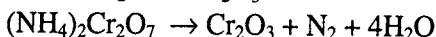
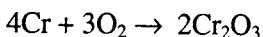
Xrom 2-oksid və xrom 2-hidroksid əsasi xassəli birləşmələrdir, turşularla müvafiq duzlar əmələ gətirir. Xromun ikivalentli birləşmələri reduksiyaedici xassə daşıyır və havada oksidləşir:



Cr^{2+} - ionları məhlulda hətta havasız şəraitdə belə davamsız olduğundan suyun hidrogen ionları ilə oksidləşir:

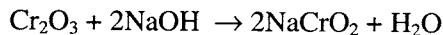


Xrom 3-oksid tünd yaşıl rəngli, toz halında maddədir. Onu aşağıdakı reaksiyalarla almaq olar:

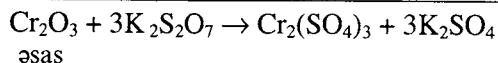
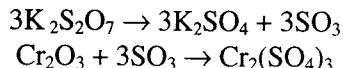


Xrom 3-oksid suda və duru turşularda həll olmur. Lakin yüksək dispers halda qüvvətli turşularda və qələvilərin məhlullarında həll olur. Xrom 3-oksid və ona uyğun gələn hidroksid amfoter bir-

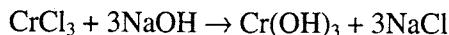
ləşmələrdir. Xrom 3-oksidi qələvilərlə közərtdikdə xromitlər əmələ gəlir:



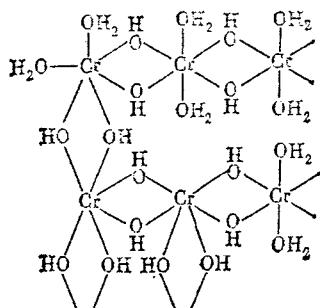
Xrom 3-oksidin amfoter xassəsini onun $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ilə reaksiyasında da müşahidə etmək olar:



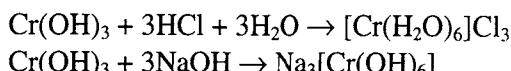
Xrom 3-oksidə uyğun gələn hidroksidi üçvalentli xrom duzlarına qələvinin təsirindən alırlar:



Xrom 3-hidroksid dəyişkən tərkibə malik olduğundan onu $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kimi də göstərirler. Cox nüvəli və təbəqəli quruluşa malik olan bu polimerdə liqand rolunu OH^- və H_2O , körpü rolunu isə hidroksil qrupları oynayır:



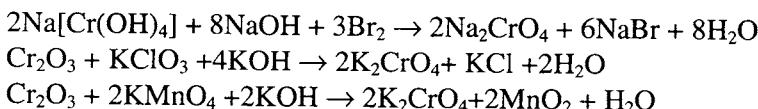
Təzə hazırlanmış $\text{Cr}(\text{OH})_3$ turşu və qələvilərdə həll olur:



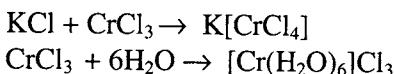
Xrom 3-hidroksidin kation və anion komplekslərə keçməsini ümumi şəkildə aşağıdakı sxemlə göstərmək olar:



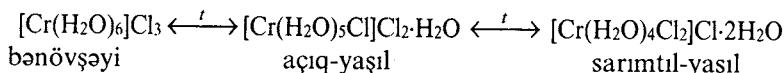
Xromun üçvalentli birləşmələri reduksiyaedicidir. Onlar müxtəlif oksidləşdiricilərin təsiri ilə xromatlara çevrilir:



Üçvalentli xrom ionları kation və anion kompleks birləşmələr əmələ gətirir:

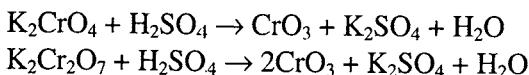


$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ üç izomer formada mövcud olur:



Xrom 3-nitratı 400°C -də havada közərdikdə və ya şüşədən hazırlanmış kürəciklər üzərində xromil-xloridi (CrO_2Cl_2) 360°C -də parçaladıqda CrO_2 alınır. Xrom 4-oksid suda həll olmayan qara rəngli kristal maddədir, yüksək temperaturda Cr_2O_3 və oksigenə parçalanır.

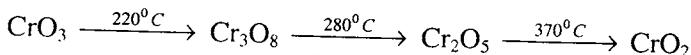
Xrom 6-oksidi almaq üçün xromat və ya bixromatların qatı məhlullarına qatı sulfat turşusu ilə təsir edirlər:



Xrom 6-oksid tünd qırmızı, molibden 6-oksid ağ, volfram 6-oksid isə sarı rəngli maddələrdir. Qızdırıldıqda ($\sim 450^{\circ}\text{C}$) xrom 6-oksid asanlıqla parçalanır:

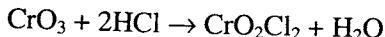


Xrom 6-oksidin parçalanması prosesində temperaturdan asılı olaraq aralıq məhsullar da alınır:

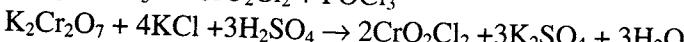


Molibden 6-oksid və volfram 6-oksid $\sim 1000^\circ\text{C}$ -də parçalanmadan buxar halına keçir.

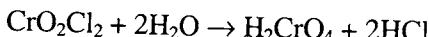
Xrom 6-oksid zəhərli maddədir, qüvvətli oksidləşdiricidir, onun üzərindən hidrogen-xlorid keçirdikdə xromil-xlorid əmələ gəlir:



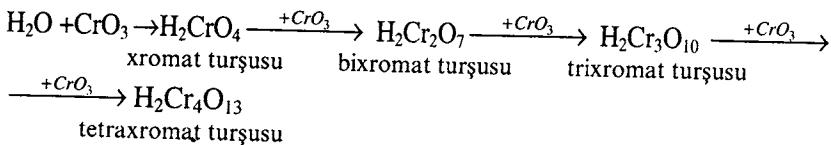
Xromil-xlorid aşağıdakı reaksiyalar əsasında da alına bilər:



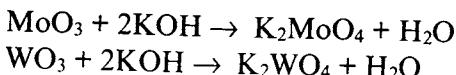
Xromil-xlorid qırmızı-qonur rəngli mayedir, -94°C -də əriyir, 117°C -də qaynayır, hidroliz reaksiyasına əsasən ona xromat turşusunun xloranhidridi kimi baxmaq olar:



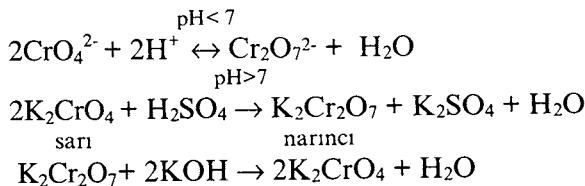
CrO_3 , MoO_3 və WO_3 turşu oksidləridir. Onların bu xassələri $\text{CrO}_3 - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3$ sırasında getdikcə zəifləyir. Molibden 6-oksid və volfram 6-oksiddən fərqli olaraq xrom 6-oksid suda yaxşı həll olur və bu zaman $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1,2,3,4$) tərkibli turşular əmələ gəlir:



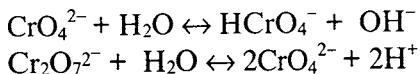
Molibden 6-oksid və volfram 6-oksid qələvилərlə molibdenat və volframatlar əmələ gətirir:



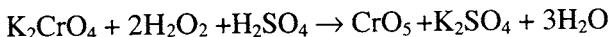
Xromat və bixromat (və ya dixromat) turşuları yalnız məhlulda məlumdur. Duzları davamlı birləşmələrdir. $K_2Cr_2O_7$ xrompiq adlanır. Mühitin pH-dan asılı olaraq xromatlar və bixromatlar asanlıqla bir-birinə çevirilir: xromatlar turş mühitdə bixromatlara, bixromatlar isə əsasi mühitdə xromatlara keçir:



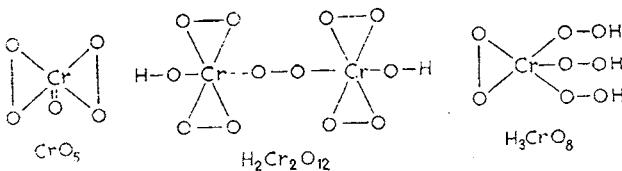
Xromatların məhlulu əsasi, bixromatlarındakı turşu xassəli olur:



Xromat və ya bixromatların turşulaşdırılmış məhluluna H_2O_2 ilə təsir etdikdə tünd göy rəngli xrom-peroksid CrO_5 alınır:



Bu reaksiyadan analitik kimyada xromatların cüzi miqdarının varlığını təyin etmək üçün istifadə olunur. CrO_5 piridinlə $C_5H_5N \cdot CrO_5$ tərkibli kristal maddə əmələ gətirir. CrO_5 davamsız olduğu üçün onu sərbəst halda almaq olmur. Xromun peroksid quruluşlu turşuları da məlumdur:



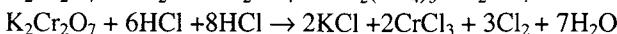
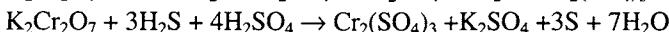
Əsasi mühitdə xromun peroksid birləşmələri oksigenə və CrO_4^{2-} ionlarına, turş mühitdə isə üçvalentli birləşmələrə parçalanır. Efirdə məhlulları davamlıdır.

Molibden və volframın $\text{Me}^+ \text{EO}_x$ (x -in qiyməti 5 ilə 8 arasında dəyişir) formulu ilə ifadə olunan peroksid birləşmələri məlumdur.

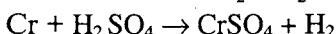
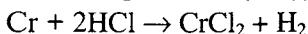
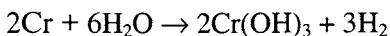
Xromun duzlarından PbCrO_4 sarı rəngli yağılı boyalı istehsalında, bixromatlar dərinin aşılanmasında, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ parçaların boyanmasında rəngab kimi istifadə olunur. Xrompikin və sulfat turşusunun qatı məhlullarının 1:1 qarışıığı (xrom qarışıığı) qüvvətli oksidləşdiricidir.

Bixromatların məhlulu ilə hopdurulmuş nazik nişasta təbəqəsinə bir müddət işiqda saxladıqdan sonra suda həll olmur. Mətbəə klişelərinin hazırlanması buna əsaslanır.

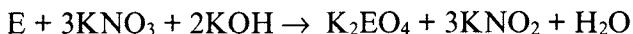
Bixromatlar turş mühitdə oksidləşdirici xassə daşıyır:



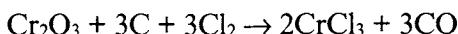
Metalların gərginlik sırasında xrom, molibden və volfram hidrogendən əvvəl yerləşir. Xrom su buxarından, duru xlorid və sulfat turşularından hidrogeni çıxarır:



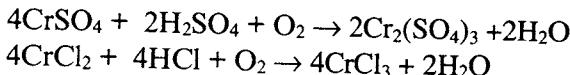
Xrom yarımqrupu elementləri oksidləşdiricilərin iştirakı ilə qələvilərdə, molibden və volfram isə flüorid və nitrat turşularının qarışığının isti məhlulunda həll olur:



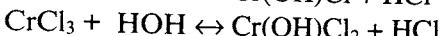
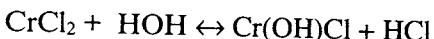
Xrom və onun analoqları flüorla adı şəraitdə, xlorla isə qızdırıldıqda CrHal_3 , Mohal_6 , Whal_6 tərkibli halogenidlər əmələ gətirir. Xrom 3-xlorid aşağıdakı reaksiya üzrə də alına bilər:



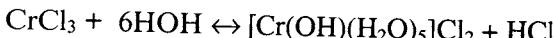
Xromun ikivalentli duzları havanın oksigeni ilə asanlıqla oksidləşir:



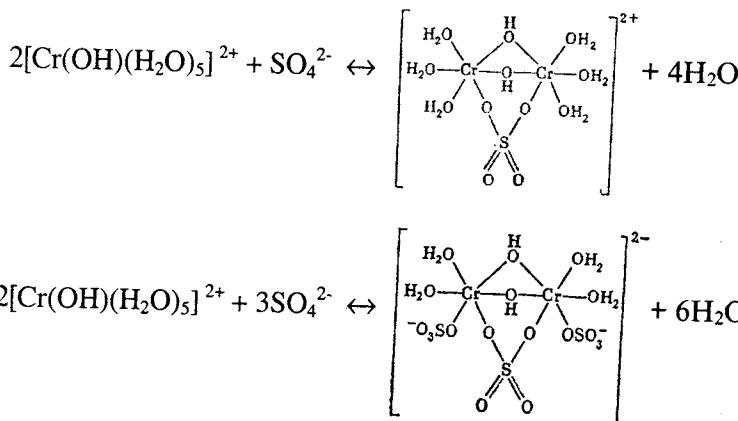
İki və üç valentli xrom duzları hidroliz olunur:



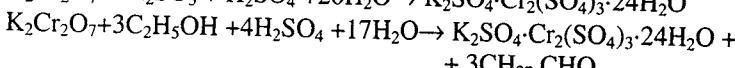
yaxud:



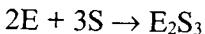
Alınan kompleks birləşmələr, məsələn, $[\text{Cr(OH)(H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ temperaturdan, mühitin pH-dan və qatılıqdan asılı olaraq aşağıdakı sxem üzrə polimerləşir:



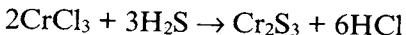
Xrom 3-sulfat sudan $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ tərkibli kristalhidrat şəklində ayrılır. Xrom 3-sulfat birvalentli kationların (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+) sulfatları ilə $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [və ya $\text{MeCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] tərkibli suda yaxşı həll olan zəy emələ gətirir. Laboratoriyaada onu kalium-bixromati sulfit turşusu, yaxud etil spirti ilə reduksiya etməklə almaq olar:



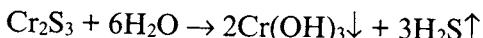
Xrom yarımqrupu elementləri yüksək temperaturda kükürdlə reaksiyaya daxil olur:



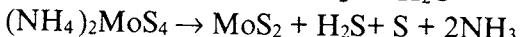
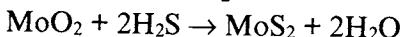
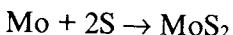
Xrom 3-sulfid ərinmiş xrom 3-xloridə H_2S ilə təsir etməklə də alınır:



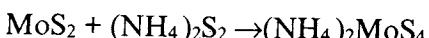
Xrom 3-sulfid zəif əsas və zəif turşunun duzu olduju üçün tam hidroliz olunur və buna görə də o, məhlul halında məlum deyil.



Xromun analoglarının ES_2 və ES_3 tərkibli sulfidləri də məlumdur. ES_2 tərkibli birləşmələrdən MoS_2 aşağıdakı reaksiyalar əsasında alına bilər:



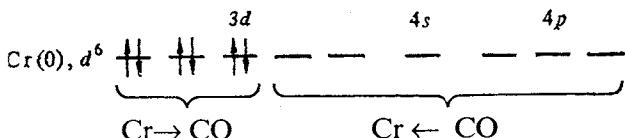
MoS_2 ammonium-polisulfidlə, yaxud qələvi-metalların sulfidləri ilə tioduzlar əmələ gətirir:



MoS_2 suda həll olmur, ondan «mollinkot» adlanan sürtkü materialı kimi istifadə olunur.

Xrom və onun analogları azot və karbonla intermetallik birləşmələr əmələ gətirir. Nitridləri və karbidləri temperatur şəraitiində ya elementlərdən sintez edilir, yaxud metala NH_3 və ya CO ilə təsir etməklə alınır. Bu metalların Cr_2N , Mo_2N , W_2N , Cr_3C_2 , Cr_7C_8 , Mo_2C , W_2C tərkibli nitrid və karbidləri də məlumudur. Xrom yarımqrupu elementlərinin nitrid və karbidləri çətin əriyən maddələrdir. Məsələn, volframın karbidi bərkliyinə görə almaza yaxındır. Bu metalların silisid və boridləri də olduqca bərk, çətin əriyən və kimyəvi davamlı maddələrdir. Bunlardan yüksək temperaturda metalin səthində qoruyucu təbəqə əmələ gətirmək üçün istifadə olunur. /Xrom yarımqrupu elementləri karbon-monoksidlə $E(CO)_6$ tərkibli karbonillər əmələ gətirir. Bu birləş-

mələrdə metalin oksidləşmə dərəcəsi sıfır bərabərdir. Karbonillər rəngsiz, asan süblimə edən bərk maddələrdir. Xromun sıfır oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn d^6 -elektron konfiqurasiyasını aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Burada $3d^24s^14p^3$ -orbitalları hesabına Cr(O) özünə donor-akceptor mexanizmi üzrə altı molekul CO birləşdirir. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ molekulunun davamlılığı π -dativ qarşılıqlı təsirinin ($\text{Cr} \rightarrow \text{CO}$) nəticəsində mümkün olur. Burada xrom atomunun $3d$ -elektron cütləri ilə karbon-monooksidin boş orbitalları iştirak edir.

Tətbiqi. Xrom müxtəlif polad növlərinə legirləyici kimi əlavə edilir. Tərkibində xrom olan poladdan qaz turbinləri və reaktiv mühərrikləri üçün hissələr hazırlanır. Polada 13% xrom qatıldığda korroziyaya qarşı davamlı olur. Xromun nixrom adlı ərintisinin (20% Cr və 80% Ni) elektrik müqaviməti yüksək olduğu üçün ondan cərəyan keçdikdə qızır və 1100°C temperatura qarşı uzun müddət davam götürir. Bundan qızdırıcı cihazlar hazırlanır. Xromun nikel, molibden və kobaltla ərintiləri də temperatura qarşı davamlıdır. Tərkibində 30% Cr, 5%Al, 0,5% Si, 64,5% Fe olan ərinti 1300°C -ə qədər davamlıdır.

Molibden çətinəriyən və yüksək möhkəmliyə malik olduğu üçün elektrovakuum texnikasında əvəzedilməz materialdır. Onu şüşəyə lehimləmək olur («molibden» şüşəsi). Elektrovakuum cihazlarında volframdan da istifadə olunur. Molibden və volfram legirləyici əlavə kimi də tətbiq edilir. İstehsal olunan volframın xeyli hissəsi elektrik lampaları üçün közərmə tellərinin hazırlanmasına sərf edilir. Tərkibində az miqdarda WC və MoC olan poladdan kəsici alətlər hazırlanır.

3.5. VII B qrup elementləri

Dövri sistemin VII B qrupunu manqan, texnesium, renium və 1976-ci ildə sintez edilmiş 107-ci element borium d-elementləri təşkil edir. Bu elementlərin valent elektronları atomlarının iki so-

nuncu təbəqəsində yerləşir: $(n-1)d^5ns^2$. Manqan yarımqrupu elementləri normal vəziyyətdə beşivalentli, həyəcanlanmış halda $(d^5s^1p^1)$ isə yeddivalentli olur. Manqan üçün $+2, +4, +6$ və $+7$, texnesium və renium üçün isə $+7$ oksidləşmə dərəcəsi daha xarakterikdir. Manqanın $-1, 0, +1, +3$ və $+5$ oksidləşmə dərəcəsi göstərdiyi birləşmələri də vardır. Manqan yarımqrupu elementlərinin bəzi xassələri 3.5-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi, texnesium və reniumun atom və ion radiusları olduqca yaxındır və buna görə də onların xassələri manqanın xassələrinə az, öz aralarında isə daha çox oxşardır. Manqan yarımqrupu elementlərinin metalliq xassələri Mn – Tc – Re sırasında getdikcə zəifləyir.

Kompleks birləşmələrdə manqanın koordinasiya ədədi 4 və 6, texnesium və reniumunku isə 4,6,7 və 8 olur. Oksidləşmə dərəcəsi artdıqca manqan və onun analoqlarının anion kompleksi əmələ gətirmək meyli artır.

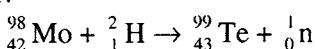
Cədvəl 3.5

VII B qrup elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri		Mn	Tc	Re
Valent elektronları		$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d^5 6s^2$
Nisbi atom kütləsi		54,94	99,00	186,21
Atom radiusu, nm		0,130	0,136	0,137
İon radiusu, nm	E^{+2} E^{+7}	0,091 0,046	- 0,056	- 0,057
İonlaşma enerjisi, eV	I_1 I_2 I_3	7,43 15,63 33,69	7,45 15,26 31,90	7,87 13,10 26,00
Sixlığı, q/sm^3		7,44	11,49	21,04
Ərimə temperaturu, $^{\circ}\text{C}$		1245	2220	3190
Qaynama temperaturu, $^{\circ}\text{C}$		2080	4600	5600

Manqanın minerallarından pirolyuzit hələ qədim zamanlardan məlum idi. Lakin uzun müddət onun səhvən maqnetit (Fe_3O_4) olduğu güman edilirdi. 1774-cü ildə İsveç kimyaçılarından K.Şeyele pirolyuzitin naməlum elementin birləşməsi olduğunu müəyyən etmiş, Y.Han isə 1775-ci ildə onu kömürlə reduksiya etməklə sərbəst manqan almışdır. Pirolyuzitdən dəmir almaq mümkün olmadığı üçün XVI-XVII əsrlərdə onu «manqaneyo» adlandırdılar ki, bu da yunanca «aldadıram» deməkdir. Buradan da element hazırda alman dilində «manqanum», ingiliscə «manqanezi», rus dilində isə «marqanets» adlandırılır.

Texnesium 1937-ci ildə İtaliya fizikləri Emilio Seqre və Karlo Perye molibdeni hidrogenin ağır izotopu – deyteriumla bombardman etməklə almışlar:



Texnesium süni yolla alınan ilk element olduğu üçün onun adı yunanca «texnetos» sözündən götürülmüş və süni deməkdir.

D.İ.Mendeleyev 1871-ci ildə atom kütləsi 186 olan və xassəcə manqana oxşar bir elementin təbiətdə mövcud olduğunu xəbər vermişdir. Bu element 1925-ci ildə alman kimyaçıları İda Takke (sonralar İ.Noddak), Valter Noddak və Berq kolumbit mineralını spektral analiz etdikdə kəşf etmişlər. Elementin adı Almaniyinin Reyn çayı və əyalətinin latinca adından (Rhenus) götürülərək renium adlandırılmışdır. 1927-ci ildə Almaniyada ilk dəfə kolumbit və qadoliniitdən 120 mq metal renium alınmışdır.

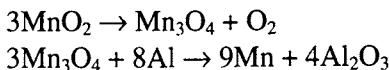
Təbiətdə tapılması. Manqanın bir izotopu ${}_{25}^{55}\text{Mn}$ (100%), reniumun isə iki davamlı izotopu ${}_{75}^{185}\text{Re}$ (37,07%), ${}_{75}^{187}\text{Re}$ (62,93%) vardır. Renium-185 izotopu zəif radioaktiv xassə daşıyır. Onun yarımparçalanma dövrü 10^{11} ildir. Manqanın kütlə ədədi 50, 51, 57 və 58 olan, reniumun kütlə ədədi 175+192 intervalında dəyişən süni yolla alınmış radioaktiv izotoplari vardır. Texnesiumun stabil izotopu yoxdur. Onun radioaktiv izotoplariñ atom kütləsi 92÷180 arasında dəyişir. Bunlardan texnesium-99 izotopu davamlıdır və yarımparçalanma dövrü $2,2 \cdot 10^5$ ildir.

Manqan yer qabığının kütləcə 0,1%-ni təşkil edir. O, təbiətdə pirolyuzit MnO_2 , varnadit $\text{MnO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, braunit Mn_2O_3 , manqanit $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hausmanit Mn_3O_4 , rodoxrozit MnCO_3 , rodonit

(Mn,Ca, Fe)SiO₃ və s. minerallar şəklində rast gəlir. Manqan az miqdarda dəmir filizlərində, mineral və dəniz sularında, bir sıra bitkilərdə və heyvan orqanizmlərində olur. İnsanın qanında 0,02 – 0,003 mq manqan vardır.

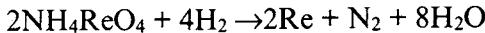
A.P.Vinoqradova görə reniumun yer qabığında kütləsi 7·10⁻⁸ %-dən çox deyil. Onun nisbətən yaxın zamanlarda cezqazqanit adlandırılan bir minerali CuReS₄ tapılmışdır. Renium səpələnmiş elementdir. O, molibdenit MoS₂, tantalit (Fe,Mn)Ta₂O₆, xalkopirit CuFeS₂, xalkozin Cu₂S, pirit FeS₂ və başqa mineralların tərkibində rast gəlir.

Alınması. Pirolyuzitin karbon və ya silisiumla reduksiyasından alınan manqan təmiz olmur. XIX əsrin axırlarından etibarən manqanı almaq üçün alüminotermiya üsulundan istifadə olunur. Pirolyuzitin alüminiumla reduksiyası zamanı külli miqdarda istilik ayrıldığı üçün prosesi idarə etmək çətin olur. Odur ki, pirolyuziti əvvəlcə 1000-1100°C-də qızdırıldıqdan sonra reduksiya edirlər:

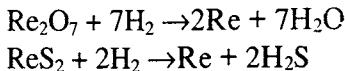


Alınan manqanın təmizliyi 94-96% olur. Bundan manqanın Fe-Mn, Cr-Mn, Ni-Mn, V-Mn və s. ərintiləri hazırlanır. Ferromangan almaq üçün bəzən dəmir və manqan filizlərini birlikdə koksla reduksiya edirlər. Manqanı elektrokimyəvi üsulla təmizləmək olmur. Bundan başqa bu üsulla alınan metal məsaməli və möhkəm olmur. Odur ki, bu sahədə çoxlu işlər aparılmış və 1939-cu ildə R. Aqladze tərəfindən manqan 2-sulfatın elektroliz üsulu işlənib hazırlanmışdır. Bu üsulla alınan manqanın təmizliyi 99,98%-ə çatır.

Texnesium uranın parçalanması nəticəsində reaktorda toplanır. Renium perrenat duzlarının (KReO₄, NH₄ReO₄) boruşəkilli sobalarda 800°C-də hidrogenlə reduksiyasından alınır:



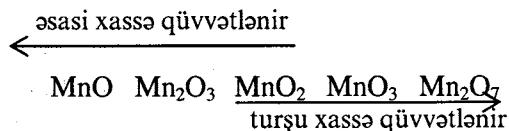
Reniumu oksid və sulfidinin 1000°C-də reduksiyasından da alınmaq olar:



Xassələri. Manqan və onun analoqları gümüşü-ağ rəngli ağır metallardır. Manqan xarici görünüş etibarilə dəmirə oxşayır. Onun dörd modifikasiyası məlumdur. Bunlardan α -manqan 700°C -ə qədər davamlıdır. Daha yüksək temperaturda β - və 1101°C -də γ -formaya çevrilir. δ -Modifikasiyası 1137°C ilə ərimə temperaturu intervalında davamlıdır. 1898-ci ildə alman fiziki O.Heysler müşahidə etmişdir ki, maqnit xassəsinə malik olmayan manqanın mis və qalay kimi diamaqnit xassəli metallarla ərintisi ferromaqnit xassə daşıyır. Müəyyən edilmişdir ki, Cu_2MnSn tərkibli ərintinin maqnit xassəsi daha yüksəkdir və ərintidə qalayı alüminium, bor, arsen, stibium və ya bismutla əvəz etdikdə ərintinin bu xassəsi dəyişmir.

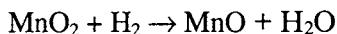
Manqan yarımqrupu elementlərinin kimyəvi fəallığı Mn-Tc-Re sırasında azalır. Belə ki, gərginlik sırasında manqan hidrogendən əvvəl, texnesium və renium isə sonra yerləşir. Manqan oksigenlə MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 kimi birləşmələr əmələ gətirir. Onun Mn_3O_4 ($2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$) tərkibli oksidi də məlumdur. Bu oksidə ortomanqanit turşusunun (H_4MnO_4) ikivalentli manqan duzu (Mn_2MnO_4) kimi baxılır.

Oksidlərdə manqanın valenti artdıqca onların əsasi xassəsi zəifləyir, turşu xassəsi isə qüvvətlənir:



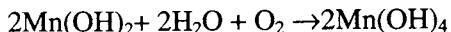
Hər iki xassənin qüvvətlənməsi manqan 4-oksiddən başlandığı üçün MnO_2 və ona uyğun gələn $\text{Mn}(\text{OH})_4$ amfoter xassə daşıyır.

Manqan 2-oksid suda həll olmayan yaşıl rəngli toz halında maddədir. Onu aşağıdakı reaksiyalarla almaq olar:

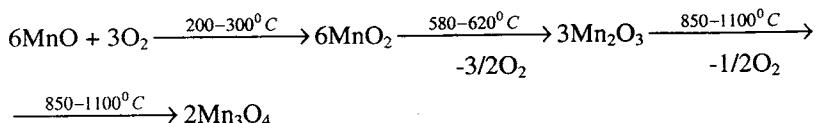


Manqan 2-oksid turşularla müvafiq duzlar əmələ gətirir. Onlara qələvilərlə təsir etdikdə $\text{Mn}(\text{OH})_2$ alınır. Təzə hazırlanmış

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ suda həll olmayan ağ rəngli çöküntüdür. Havada tədricən oksidləşdiyindən məhlulun rəngi qonurlaşır.



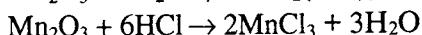
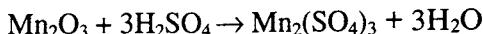
Manqan 2-oksidi havada qızdırıldıqda temperaturdan asılı olaraq proses aşağıdakı mərhələlər üzrə gedir:



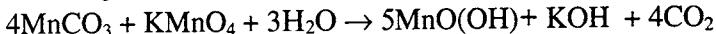
Manqan 3-oksid suda həll olmayan qara rəngli tozdur. Laboratoriyyada onu manqan 4-oksidi $580-620^{\circ}\text{C}$ -də qızdırmaqla almaq olar:



Manqan 3-oksid xlorid və sulfat turşularının isti qatı məhlullarında həll edildikdə ikivalentli, soyuq halda isə üçivalentli birləşmələri alınır:



Manqan 3-oksidə $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ və ya $\text{MnO}(\text{OH})$ tərkibli hidrat uyğun gəlir. Onu aşağıdakı reaksiyalarla almaq olar:

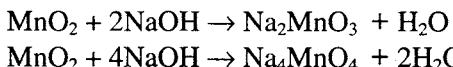


Manqanın üçivalentli birləşmələri davamsızdır. Nisbətən davamlı birləşmələrindən Mn_2O_3 və $\text{MnO}(\text{OH})$ ilə yanaşı MnF_3 , MnCl_3 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ tərkibli birləşmələrini göstərmək olar. Manqanın üçivalentli birləşmələri hidrolizə uğrayır və oksidləşdirici xassə daşıyır. Üçivalentli manqanın $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (göy), $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (yaşıl) və $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (sarımtıl-yaşıl) kimi ikiqat sulfatları da məlumdur.

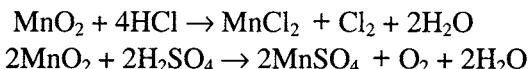
Manqan 4-oksid suda həll olmayan qara rəngli kristal maddədir. Ona uyğun gələn hidroksidi almaq üçün manqan 2-hidrok-sidə qələvi mühitdə oksidləşdiricilərlə təsir edirlər:



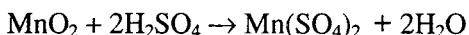
MnO_2 və $\text{Mn}(\text{OH})_4$ amfoter xassə daşıyır. Onlara qələvilərlə təsir etdikdə meta- və ortomanqanitlər əmələ gelir. Bunlara uyğun gələn turşular H_2MnO_3 və H_4MnO_4 məhlulda mövcuddur.



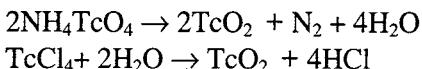
MnO_2 qüvvətli oksidləşdiricidir. Ona xlorid turşusu ilə təsir etdikdə sərbəst xlor, sulfat turşusu ilə təsir etdikdə isə oksigen ayrılır:



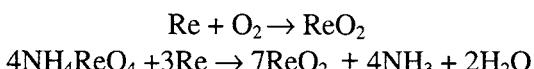
Manqan 4-oksid qatı sulfat turşusu ilə 100°C -ə qədər qızdırıqda qara rəngli $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ əmələ gelir:



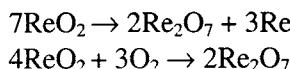
Texnesium 4-oksid ammonium - pertexnatın termiki parçalanmasından və ya halogenidlərinin hidrolizindən alınır:



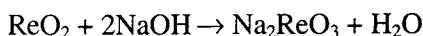
Texnesium 4-oksid qara rəngli toz halında maddədir. Havada tədricən oksidləşrək baş oksidə çevrilir. Renium 4-oksidini reniumu az miqdarda oksigenlə qızdırmaqla və ya ammonium-perrenatı yüksək temperaturda reniumla reduksiya etməklə almaq olar:



Renium 4-oksid qəhvəyi-qara rəngli toz halında maddədir. Havasız şəraitdə qızdırıldıqda disproportsiya reaksiyası nəticəsində renium 7-oksidə və metal reniuma parçalanır. Oksigenin iştirakı ilə qızdırıldıqda isə baş oksidə çevrilir:

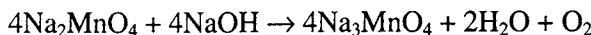


Renium 4-oksidin turşu xassəsi daha üstündür. Qələvilərin məhlulları ilə və ya qələvi-metal oksidləri ilə renitlər əmələ gətirir. Renitlər suda pis həll olan, tünd qonur rəngli, kristal maddələrdir.

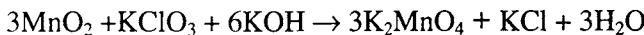
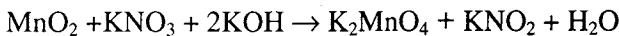
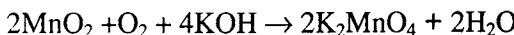


Reniumun dördvalentli birləşmələri çoxdur və onlar manqanın müvafiq birləşmələrinə nisbatən davamlıdır. Bunlardan ReF_4 , ReBr_4 , ReI_4 , $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$, ReS_2 və s. göstərmək olar.

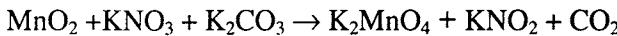
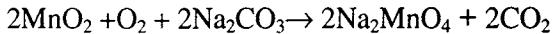
Manqanın azlıq təşkil edən beşvalentli olduğu birləşmələrindən $\text{Me}[\text{MnF}_6]$ ($\text{Me}=\text{Na}, \text{K}$) manqanatlara flüorid turşusu ilə təsir etməklə alınır. Onun Me_3MnO_4 tərkibli birləşmələri manqanatlara qələvilərin qatı məhlulunun artıq miqdarı ilə təsir etdikdə alınır:



Havanın oksigeni və ya oksidləşdiricilərin (KNO_3 , KClO_3 və s.) iştirakı ilə manqan 4-oksidi qələvilərlə közərtidikdə zəif reduksiyaedici xassə göstərir və reaksiya nəticəsində manqanat turşusunun duzları alınır:

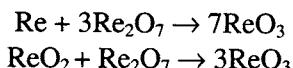


Reaksiyaları KOH əvəzinə Na_2CO_3 və ya K_2CO_3 ilə də aparmaq olar:

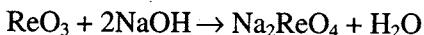


Kalium-permanqanatı qatı sulfat turşusunda həll edib məhlulu qızdırıldıqda və alınan buxarı kondensləşdirildikdə MnO_3 alınır. O, suda həll olan qırmızı rəngli kütlədir, 50^0C -də MnO_2 və oksigenə parçalanır, qələvilərlə təsir etdikdə manqanatlar alınır.

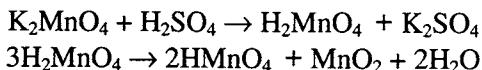
Renium 6-oksid 300^0C -də kvars borusunda reniumu narin halda və havasız şəraitdə Re_2O_7 ilə oksidləşdirildikdə, yaxud Re_2O_7 ilə ReO_2 qarışığını 145^0C -də qızdırıldıqda alınır:



ReO_3 qırmızı rəngli krsital maddədir, 110^0C -dən aşağı temperaturda davamlıdır, suda həll olmur, qələvilərlə közərtidikdə renatlar alınır:



Manqanat turşusu davamsızdır və əmələ gələn kimi parçalanır:



Manqanatlar 500^0C -dən yüksək temperaturda parçalanır:



Manqanatların suda məhlulları davamsızdır və tədricən permanqanatlara çevrilir:



Manqanatlar qüvvətli oksidləşdiricidir:



Manqanatlardan $BaMnO_4$ yaşıl rəngli boyaya istehsalında tətbiq olunur.

Manqan 7-oksid kalium-permanqanata H_2SO_4 ilə təsir etdikdə alınır:



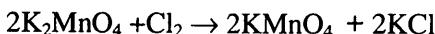
Mn_2O_7 tünd yaşıl rəngli kristal maddədir, adı şəraitdə davam-sızdır, 10°C -də partlayışla parçalanır:



Mn_2O_7 turşu anhidrididir, suda həll olduqda permanqanat turşusu alınır. Permanqanat turşusunu vakuumda buxarlandırmalı onun 20%-li məhlulunu almaq mümkündür. Nisbətən qatı məhlulu parçalanır:



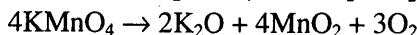
Permanqanat turşusunun duzlarına permanqanatlar deyilir. Onları almaq üçün manqanatlara oksidləşdiricilərlə təsir edirlər:



Manqanatları permanqanatlara çevirmək üçün ən əlverişli üsul elektrokimyəvi üsuldur. Bu məqsədlə sixlığı $d=1,38 \text{ g/sm}^3$ olan kalium-manqanat məhlulunu elektroliz edirlər. Məhluldan elektrik cərəyanı keçdikdə suyun elektrolizi nəticəsində əmələ gələn oksigen anodda ayrılan anda atom halında olduğu üçün Mn^{+6} -ni Mn^{+7} -yə oksidləşdirir. Prosesi ümumi şəkildə aşağıdakı tənliklə ifadə etmək olar:

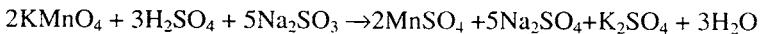


Permanqanatları qızdırıldıqda parçalanır və temperaturdan asılı olaraq reaksiya iki istiqamətdə gedir:

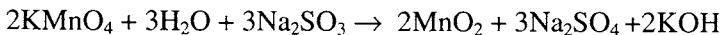


Permanqanatlar qüvvətli oksidləşdiricidir. Onların reduksiya olunması mühitin pH-dan asılı olaraq dəyişir.

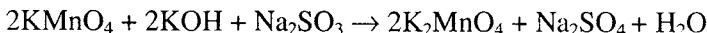
1. Turş mühitdə permanqanatlar Mn^{2+} ionuna reduksiya olunur:



2. Neytral mühitdə permanqanatlar Mn^{+4} -ə reduksiya olunur:

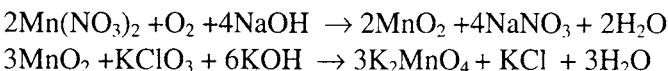


3. Qələvi mühitdə permanqanatlar Mn^{+6} -ya reduksiya olunur:



Sənayedə kalium-permanqanatdan bir sıra üzvi birləşmələrin oksidləşdirilməsində, kətan və yunun ağardılmasında, bitki və efir yağlarının rəngsizləşdirilməsində və durulaşdırılmış məhlulundan tibbdə dezinfeksiya məqsədilə istifadə olunur. Kalium-permanqanatı fosfor və ya kükürdə birlikdə əzdikdə partlayış verir, parça və kağızın liflərinə dağdırıcı təsir göstərir, qliserini ona toxundurduqda yanır.

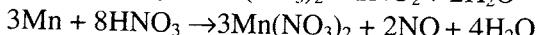
Manqanın aşağı valentli birləşmələrininə qələvi mühitdə oksidləşdiricilərlə təsir etdikdə onun yüksək valentli birləşmələri alınır:



Texnesium və reniumu havada yandırıldıqda onların E_2O_7 tərkibli baş oksidləri alınır. Bu oksidlər manqanın müvafiq oksidinə nisbətən davamlıdır, oksidləşdirici xassələri zəifdir. Tc_2O_7 və Re_2O_7 sarı rəngli kristal maddələrdir, suda həll olduqda uyğun olaraq pertexnat HTcO_4 və perrenat HReO_4 turşusu alınır. Qatı sulfat turşusu ilə susuzlaşdırmaqla perrenat turşusunu sərbəst halda almaq olar, o, sarı rəngli, hiqroskopik kristal maddədir.

Perrenat turşusu qüvvətli turşudur. Onun duzlarından LiReO_4 , KReO_4 , NH_4ReO_4 və s. göstərmək olar. Perrenat turşusunun Na, Mg, Ca duzları suda yaxşı, K, Rb, Cs, Ag duzları isə pis həll olur.

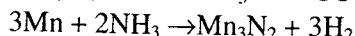
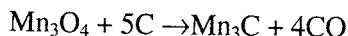
Qızdırıldıqda manqan suya təsir edir, duru xlorid və sulfat turşularından hidrogen çıxarır. Qatı nitrat və sulfat turşuları soyuq halda manqanı passivləşdirir. Bu turşuların isti məhlullarında və duru nitrat turşusunda manqan həll olur:



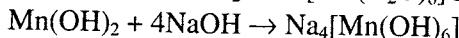
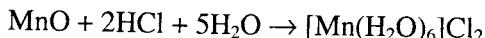
Texnesium və renium duru nitrat turşusunda həll olduqda onların turşuları (HTcO_4 , HReO_4) alınır.



Qızdırıldıqda manqan halogenlərlə, kükürdlə, azotla, fosforla və başqa qeyri-metallarla müvafiq birləşmələr əmələ gətirir: MnHal_2 , MnS , Mn_3P_2 , Mn_3N_2 , Mn_3P_2 . Onun karbidini və nitridini aşağıdakı reaksiyalarla alırlar:

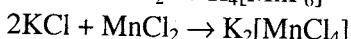
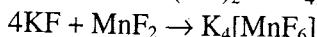
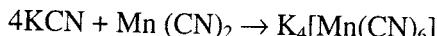


Manqanın ikivalentli binar birləşmələri əsasi xassəsi üstünlük təşkil edən amfoter maddələrdir və onlar üçün kation kompleksi əmələ gətirmək daha xarakterikdir. Məsələn, manqan 2-oksid və manqan 2-hidroksid turşularla asanlıqla, qələvilərlə isə yalnız yüksək temperaturda uzun müddət qızdırıldıqda reaksiyaya daxil olur:



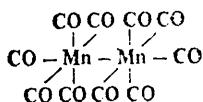
İkivalentli hidroksomanqanatlardan sərbəst halda $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{OH})_6]$ və $\text{Ba}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]$ alınmışdır ki, bunlar da suda parçalanır. Odur ki, nə sərbəst manqan, nə də onun ikivalentli oksid və hidroksidi qələvilərin məhlulları ilə reaksiyaya daxil olmur.

Manqanın ikivalentli duzları qələvi metalların eyni tipli birləşmələri ilə turşu xassəsi göstərir:

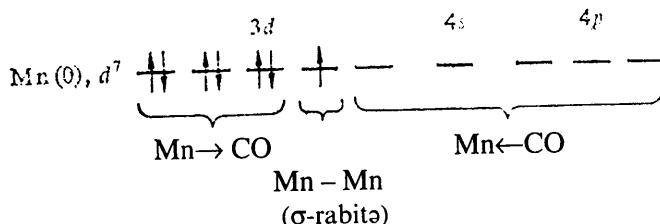


əsas turşu

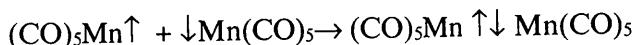
Manqan və onun analoqları $E_2(CO)_{10}$ tərkibli karbonillər əmələ gətirir və bu birləşmələrdə onların oksidləşmə dərəcəsi sıfır bərabərdir:



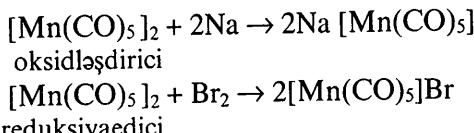
Karbonillərdə manqan, texnesium və reniumun d^7 elektron konfiqurasiyası aşağıdakı kimi ifadə olunur:



Karbonillərdə $\text{Mn} \rightarrow \text{CO}$ rabbitəsi σ - və π - rabbitələri hesabına yaranır. σ -Rabitə metalin boş orbitalları ilə CO molekullarındaki oksigenin elektron cütləri hesabına, π -rabbitə isə CO molekulunun π -rabbitədəgidiçi boş orbitalları ilə metalin d -elektron cütləri arasında yaranır. Məsələn, manqan boş $3d$, $4s$, $4p$ - orbitalları ilə özünə 5CO molekulu birləşdirərək $\text{Mn}(\text{CO})_5$ radikalı əmələ gətirir. Tək qalan d -elektronu hesabına iki $\text{Mn}(\text{CO})_5$ molekulu birləşib dimer əmələ gətirir:



Manqan yarımqrupu elementlərinin karbonilləri həm oksidədirici, həm də reduksiyaedici xassə daşıyır:



Tətbiqi. Manqan əsas etibarilə metallurgiyada çuqun və poladdan kükürdü ayırmaq üçün ferromanqan ərintisi şəklində tətbiq edilir (ferromanqanda 60-90% manqan olur). Manqan poladın

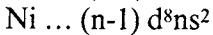
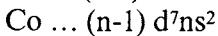
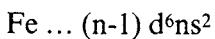
bərkliyini, korroziyaya və sürtünməyə qarşı davamlılığını artırır. Onun ərintilərindən dəmiryol xətləri, tank üçün zireh, elcə də daşəzən maşınların, ekskavator və buldozerlərin işçi hissələri hazırlanır. Manqanın adlı ərintisinin (12% Mn, 85%Cu, 3%Ni) elektrikkeçirmə qabiliyyəti temperaturdan asılı olmadığı üçün ondan müqavimət makaraları və reostatlar üçün məftil hazırlanır.

Pertexnat turşusunun duzları ən effektiv ingibitorudur. Onların cüzi miqdarı dəmir və poladı korroziyadan tam mühafizə edir.

Reniumun volframla ərintisi volframa nisbətən daha davamlı olur və ondan elektrik lampaları üçün közərmə telləri hazırlanır. Onun nikellə ərintisindən 1900°C -ə, volframla ərintisindən isə 2600°C -ə qədər temperatur ölçü bilən termoelementlər hazırlanır. 1969-1970-ci illərdə renium-platin katalizatorunun istifadə edilməsinə başlanılmışdır. O, yüksək oktan ədədinə malik olan benzinin çıxımını artırır.

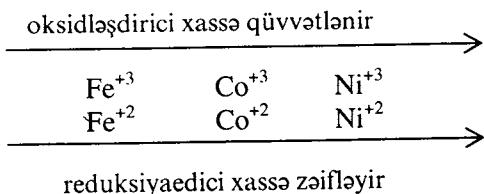
3.6. VIII B qrup elementləri. Dəmir yarımqrupu

Dövri sistemin VIII B qrupuna 9 element – dəmir, kobalt, nikel, rutenium, rodium, palladium, osmium, iridium və platin d-elementləri daxildir. Bu elementlər üç triada əmələ gətirir. Birinci triadaya dördüncü dövrdə yerləşən dəmir, kobalt və nikel, ikinci triadaya beşinci dövrdə yerləşən rutenium, rodium və palladium, üçüncü triadaya isə altıncı dövrdə yerləşən osmium, iridium və platin daxildir. Fe, Co və Ni xassələrinə görə bir-birinə oxşar olduqları üçün onları dəmir yarımqrupu elementləri adlandırırlar. Eyni səbəbə görə qalan iki triadanın elementlərinə platin yarımqrupu elementləri deyilir. Dəmir yarımqrupu elementlərinin valent elektronlarından ikisi atomun xarici elektron təbəqəsində, qalanı isə xaricdən əvvəlki təbəqənin d-yarimsəviyyəsində yerləşir:



Normal halda qoslaşmamış elektronların sayı dəmirdə dörd, kobaltda üç, nikeldə isə ikidir. Həyəcanlanmış halda isə qoslaşmamış elektronların sayı dəmirdə altıya, kobaltda beşə, nikeldə isə dördə çatır. Odur ki, bu elementlərin maksimal oksidləşmə dərə-

cəsi uyğun olaraq +6, +5 və +4 –dır. Birləşmələrdə xarakterik oksidləşmə dərəcələri +2 və +3 olur. Dəmirin davamsız altıvalentli birləşmələri də məlumdur və onlar qüvvətli oksidləşdiricidir. Onun üçvalentli, nikelin isə ikivalentli birləşmələri davamlıdır. Kobalt bu cəhətdən aralıq vəziyyət təşkil edir:



1929-1932-ci illərdə K.Qoraleviç dəmirin səkkizvalentli birləşməsini almaq üçün təşəbbüs göstərmış və heç bir nəticə əldə etməmişdir. Sonralar B.Ormont müəyyən etmişdir ki, dəmir yarımqrupu elementlərinin +8 oksidləşmə dərəcələri göstərmələri mümkün deyil. Bu səbəbdən dəmir yarımqrupu elementlərinin səkkizinci qrupda yerləşdirilməsi şübhə doğurur. VIII B qrupda ancaq rutenium və osmiumun davamsız səkkizvalentli birləşmələri alınmışdır. Dəmir yarımqrupu elementlərinin bəzi xassələri 3.6-cı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 3.6

Dəmir yarımqrupu elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri		Fe	Co	Ni
Valent elektronları		3d ⁶ 4s ²	4d ⁷ 5s ²	5d ⁸ 6s ²
Nisbi atom kütləsi		55,84	58,93	58,70
Atom radiusu, nm		0,127	0,125	0,124
İon radiusu, nm	E ⁺² E ⁺³	0,083 0,067	0,078 0,064	0,078 -
İonlaşma enerjisi, eV	I ₁ I ₂ I ₃	7,81 16,18 30,64	7,86 17,05 -	7,63 18,15 35,16
Sıxlığı, g/sm ³		7,87	8,84	8,91
Ərimə temperaturu, °C		1534	1495	1455
Qaynama temperaturu, °C		2864	2940	2836

«Dəmir dövri» anlayışı elmə XIX əsrin ortalarında Danimarka arxeoloqu K.Tomson tərəfindən daxil edilmişdir. Bu dövrün başlanğıcı Avropa və Asiya ölkələrində dəmirin istehsal edilməsinin inkişafı ilə əlaqədar olmaqla, eramızdan əvvəl IX-VII əsrlərə təsadüf edir. Lakin hər bir dövr özünün əmək əhalətləri ilə adlandırılarsa, onda «dəmir dövrü» bu gün də davam edir.

Təxminən XVI-XVII əsrlərdə Almaniyanın Saksoniya vilayətində mis, gümüş və başqa əlvan metallar istehsal ediliirdi. Bəzən xarici görünüşünə görə gümüş mineralını xatırladan filizə də rast gəlinirdi. Bundan nəinki gümüş almaq mümkün olmurdu, hətta yandırıldıqda ayrılan qaz zəhərlənməyə səbəb olurdu. Saksonlar bu hadisəni yerin altında naməlum qəddar və təhlükəli bir qüvvənin (alman dilində «kobald») mövcud olması ilə əlaqələndirirdilər. Sonralar gümüş filizlərini «natəmiz» filizdən ayırmağı öyrəndikdə saksonlar onu «kobald» adlandırdılar.

1735-ci ildə İsveç kimyaçısı Brand «kobald» filizindən yeni metal almaş və onu da eyni adla adlandırmışdır. Buradan da kobalt sözü əmələ gəlmışdır.

Nikel ilk dəfə 1751-ci ildə İsveç kimyaçısı və metallurqu Aksel Kronstedt tərəfindən kəşf edilmiş, təmiz halda 1775-ci ildə onun həmyerisi T. Berqman tərəfindən alınmışdır. Metala verilən «nikel» adı vaxtilə kupfernikel («şeytan misi») adlandırılan mineraldan götürülmüşdür.

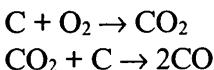
Təbiətdə tapılması. Dəmirin 4 stabil izotopu $^{54}_{26}\text{Fe}$ (5,84%), $^{56}_{26}\text{Fe}$ (91,68%), $^{57}_{26}\text{Fe}$ (2,17%) və $^{58}_{26}\text{Fe}$ (0,31%) vardır. Yarımparçalanma dövrü uyğun olaraq 2,94 il və 45,1 gün olan süni izotoplari $^{55}_{26}\text{Fe}$ və $^{59}_{26}\text{Fe}$ radioaktiv indikator kimi tətbiq olunur. Kobalt biri-zotoplusi $^{59}_{27}\text{Co}$ (100%) elementdir.

Təbii nikel kütłə ədədi 58, 60, 61, 63 və 64 olan beş stabil izotopdan ibarətdir. $^{59}_{28}\text{Ni}$ radioaktiv izotopun yarımparçalanma dövrü 10^5 ildir. Dəmir təbiətdə oksigen, silisium və alüminiumdan sonra ən çox yayılmış element olmaqla, yer qabığının kütłə ilə 4,65%-ni təşkil edir. O, sərbəst halda meteoritlərdə olur. Dəmirin maqnetit Fe_3O_4 , hematit Fe_2O_3 , limonit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, pirit FeS_2 , pirrotin $\text{mFeS} \cdot \text{nFe}_2\text{S}_3$, siderit FeCO_3 , fayalit Fe_2SiO_4 , vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, heydenberqit $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$ və s. mineralları vardır.

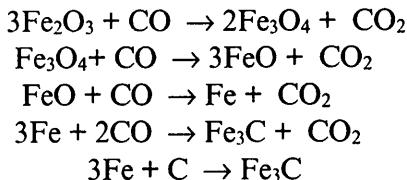
İnsan orqanizmində (əsasən qanın hemoqlobinində) 3%-ə qədər dəmir olur.

Co və Ni az yayılmış elementlərdir. Kobalt yer qabığının kütlə ilə $3 \cdot 10^{-3}\%$ -ni, nikel isə $8 \cdot 10^{-3}\%$ -ni təşkil edir. Mineralları kobaltin CoAsS , skutterudit CoAs_3 , smalitin $\text{CoAs}_{3.2}$, saflorit CoAs_2 , kobalt parıltısı CoAs , linneit Co_3S_4 , nikelin NiS , qors-dorfit NiAsS , nikkolit NiAs , bunzenit NiO və başqalarıdır.

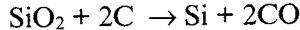
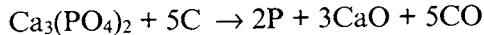
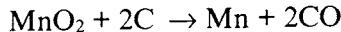
Alınması. Dəmirin alınması, onun təbii filizlərinin reduksiyasına əsaslanır. Proses domna sobalarında aparılır ("domna" sözünün mənşəyi qədim slavyan dilində işlədir "dmuti" sözündən götürülmüşdür ki, bu da rusca "дуть" —üfürmək deməkdir). Domna sobası diametri təxminən 6m və hündürlüyü 30 m olan və içərisi odadavamlı kərpiclə hörülmüş polad qurğudur. Proses üçün ilk material dəmir filizindən (Fe_2O_3), koks və flyusdan ibarətdir. Flyus olaraq, adətən, əhəngdaşı işlədirilir ki, bu da boş sūxurlarla asan əriyən birləşmələr – şlak əmələ gətirir. Sobanı növbə ilə filiz, əhəngdaşı və flyus təbəqələri ilə doldururlar. Sobaya aşağıdan $600\text{-}800^\circ\text{C}$ qızdırılmış hava verilir və koksun yanması hesabına bu hissədə temperatur 1850°C -yə çatır. Koks yandıqda əmələ gələn karbon qazı közərmış kömür təbəqəsindən keçidkə karbon monoooksidə çevrilir:



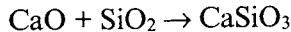
Əmələ gələn CO dəmir oksidini tədricən reduksiya edir. Bu zaman $450\text{-}500^\circ\text{C}$ -də Fe_3O_4 , 600°C -də FeO və 700°C -də sərbəst dəmir alınır. Prosesdə dəmirin karbidi də əmələ gəlir:



Göstərilən reaksiyalarla yanaşı dəmir filizinin tərkibində olan manqan 4-oksid, kalsium-fosfat və silisium-dioksiddən ibarət olan boş sūxurların reduksiyası da baş verir:



Flyus kimi istifadə olunan CaCO_3 parçalandıqda alınan CaO silisium-dioksidlə asan əriyən şlak əmələ gətirir:



Şlak yüngül olduğu üçün maye çuqunun səthində toplanır və sobanın müxtəlif hündürlüyündən vaxtaşırı boşaldılır. Beləliklə, domna sobalarında dəmir filizlərini reduksiya etməklə çuqun alınır. Çuqunun tərkibində 4,5%-ə qədər karbon, 0,5 – 2% silisium, 1-3% manqan, 0,02-2,5% fosfor və 0,005-0,08% kükürd olur.

Çuqun boz və ağ olmaqla iki cür olur. Boz çuqunun tərkibində karbon qrafit şəklindədir. Ondan tökmə maşın detalları və kanalizasiya qurğuları üçün müxtəlif hissələr hazırlanır. Ağ çuqunda karbon sementit Fe_3C şəklində olur. Ondan yalnız polad istehsal edilir.

Çuqundan polad almaq üçün konvertor və marten üsullarından istifadə olunur (konvertor üsuluna onu təklif edən Henri Bessemerin adı ilə Bessemer üsulu da deyilir, marten üsulu fransız mühəndisi P.Marten tərəfindən işlənib hazırlanmışdır). Bessemer üsulu ilə polad istehsalı konvertor adlı qurğularda aparılır. Proses nəticəsində çuqunun tərkibində olan karbon, silisium, manqan, kükürd və fosfor oksidləşərək müvafiq oksidlərə çevrilir. Əmələ gələn oksidlər şlak şəklində ayrılır:



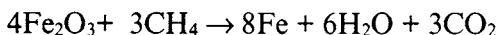
Marten üsulu ilə polad istehsal etdikdə də yuxarıda göstərilən proseslər gedir. Soba yanın qazların temperaturu hesabına 1800°C -ə qədər qızır və yanacağa xeyli qənaət olunur. Marten üsulu ilə poladin alınması 8-10 saat vaxt tələb edir. Proses zamanı havanın

azotu hesabına əmələ gələn Fe_3N_2 poladın keyfiyyətini pisləşdirir. Buna görə də həzırda polad istehsalını konvertorlarda apardıqda hava əvəzinə əksigendən istifadə olunur. Proses bir neçə dəqiqə müddətində başa çatır.

Poladın tərkibində karbonun miqdarı 0,3-1,7%-ə qədər olduqda bərk polad, 0,3%-dən az olduqda isə yumşaq polad adlanır. Bərk poladdan müxtəlif alətlər, yumşaq poladdan isə mismar, mətil, tənəkə və maşın hissələri hazırlanır.

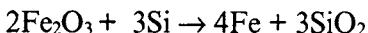
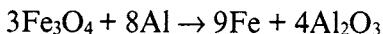
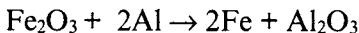
Müasir texnikada legirlənmiş polad növlərindən geniş istifadə olunur. Legirləyici kimi xrom, nikel, molibden, vanadium, volfram, manqan, mis və silisium tətbiq edilir. Xrom-nikel tərkibli polad növləri temperatura və korroziyaya qarşı davamlı olur. Bunnlardan maşın hissələri və məişətdə işlədirilən qab-qacaq hazırlanır. Tərkibində xrom-vanadium və xrom-molibden olan polad növləri bərk olmaqla, yüksək temperatur və təzyiqə qarşı davamlı olduqlarından onlardan müxtəlif borular, təyyarə və kompressor mühərrikləri istehsal edilir. Poladın legirlənməsi elektrik sobalarında aparılır. Belə sobalarda istənilən temperaturu əldə etmək və onu lazımi nöqtədə saxlamaq olur.

Son zamanlar polad çuqundan yox, birbaşa dəmir filizindən alınır. Bu üsulla reduksiyaedici kimi təbii qazdan istifadə olunur:

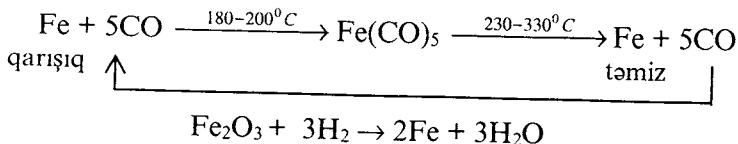


Nəticədə alınan çox təmiz (98%) dəmir polad istehsalında tətbiq olunur.

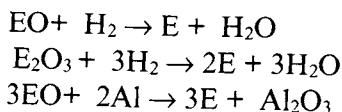
Dəmir oksidlərini alüminium və ya silisiumla reduksiya etməklə də sərbəst dəmir almaq olur:



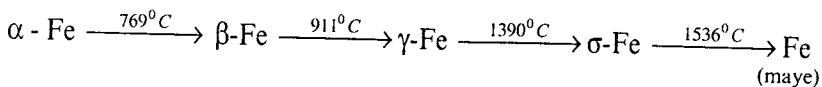
Təmiz halda dəmir almaq üçün dəmir-pentakarbonili termiki parçalayır, ya da dəmir 3-oksidi hidrogenlə reduksiya edirlər:



Kobalt və nikeli təmiz halda almaq üçün elektrokimyəvi üsuldan istifadə olunur və bu məqsədlə onların sulfatlarını susuz halda elektroliz edirlər. Hər iki metalın alınmasında pirometallurgiya üsulu da tətbiq edilir:

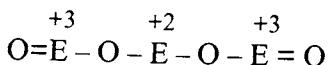


Xassələri. Dəmir yarımqrupu elementləri gümüşü ağ rəngli metallardır. Onlar istiliyi və elektriqi yaxşı keçirir. Dəmir α - , β - , γ - və σ - olmaqla, dörd allatropik formada mövcuddur. Bunlardan yalnız σ - forma maqnit xassəlidir. Temperaturdan asılı olaraq bu modifikasiyalar bir-birinə çevrilir:



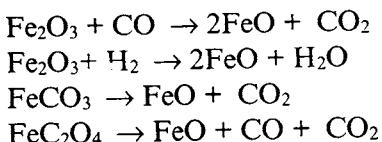
Kobalt və nikelin α - və β -modifikasiyaları vardır. Bunların arasında 417°C -də $\alpha\text{-Co} \leftrightarrow \beta\text{-Co}$, 358°C -də isə $\alpha\text{-Ni} \leftrightarrow \beta\text{-Ni}$ tarazlığı yaranır.

Dəmir və onun analoqları orta fəallığa malik metallardır. Bunlardan dəmirin FeO və Fe_2O_3 , kobaltin CoO , Co_2O_3 , CoO_2 , nikelin NiO , Ni_2O_3 və NiO_2 oksidləri və E_3O_4 tərkibli qarışq oksidləri vardır. Qarışq oksiddə metal atomlarından biri $+2$, ikisi isə $+3$ oksidləşmə dərəcəsinə malikdir:

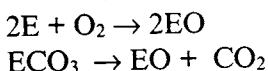


Qara rəngli Fe_3O_4 və Co_3O_4 yarımkəçirici xassəyə malikdir. Dəmirin qarışq oksidinə metaferrit turşusunun ikivalentli dəmirlə əmələ gətirdiyi duz - $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ (dəmir 2-ferrit) kimi də baxılır.

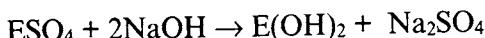
Dəmir 2-oksid qara, kobalt 2-oksid və nikel 2-oksid isə tünd yaşıl rəngli, suda həll olmayan maddələrdir. Dəmir 2-oksid aşağıdakı reaksiyalar əsasında alınır:



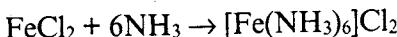
Kobalt 2-oksid və nikel 2-oksid elementlərin sintezindən, ya-xud karbonatlarının parçalanmasından alınır:



FeO , CoO və NiO əsasi oksidlərdir, hidroksidlərini almaq üçün suda həll olan duzlarına qələvi məhlulu ilə təsir edilir:

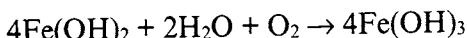


Fe(OH)_2 yaşıl, Co(OH)_2 narıncı, Ni(OH)_2 isə açıq-yaşıl rəngli, suda həll olmayan maddədir, turşularla müvafiq duzlar əmələ gətirir. Fe(OH)_2 zəif amfoter xassə daşıyır. Ona çox qatı qələvi məhlulu ilə təsir etdikdə qonur yaşıl rəngli $\text{Na}_2[\text{Fe(OH)}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alınır. Fe(OH)_2 başqa d-elementlərin uyğun hidroksidlərindən fərqli olaraq ammonyak məhlulunda həll olmur. Tərkibində $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ionu olan ammiakatları susuz halda götürülmüş iki-valentli dəmirin duzuna NH_3 ilə təsir etməklə alınır:

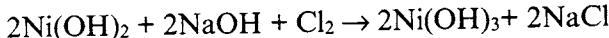


Co(OH)_2 və Ni(OH)_2 dəmir 2-hidroksiddən fərqli olaraq ammonyak məhlulu ilə kompleks $[\text{E}(\text{NH}_3)_6]\cdot(\text{OH})_2$ əmələ gətirir.

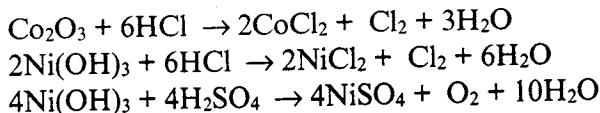
Dəmir 2-hidroksidi havada saxladıqda tədricən oksidləşərək rəngi qonurlaşır:



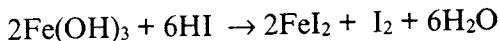
Kobalt 2-hidroksidin bu reaksiya üzrə oksidləşməsi ancaq qızdırıldıqda mümkün olur. Nikelin ikivalentli birləşmələri oksidləşməyə qarşı daha davamlıdır. Odur ki, nikel 2-hidroksid qələvi mühitdə qüvvətli oksidləşdiricilərin təsiri ilə oksidləşir və qara rəngli, suda həll olmayan Ni(OH)_3 əmələ gelir:



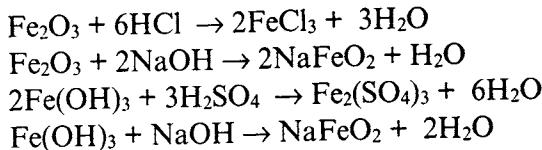
Kobalt və nikelin üçivalentli birləşmələri dəmirin müvafiq birləşmələrinə nisbətən daha qüvvətli oksidləşdiricidir. Onların Co_2O_3 , Co(OH)_3 , Ni_2O_3 və Ni(OH)_3 birləşmələrinə turşularla təsir etdikdə ikivalentli birləşmələri alınır:



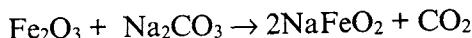
Dəmir 3-hidroksidin oksidləşdirici xassəsi ancaq qüvvətli reduksiyaedicilərlə reaksiyada müşahidə edilir:



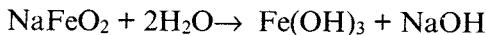
Dəmir 3-oksid və dəmir 3-hidroksid amfoter birləşmələrdir, turşularla və közərtdikdə qələvilərlə müvafiq duzlar əmələ gətirir:



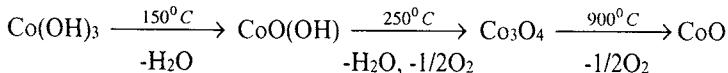
Dəmir 3-oksid və dəmir 3-hidroksidin qələvilərlə reaksiyasında alınan birləşmələr ferritlər adlanır. Bu duzlar qələvi metalların karbonatlarını dəmir 3-oksidlə əritdikdə də alınır:



Ferritlər suyun təsirilə hidroliz olunur. Ferrit üsulu ilə natrium-hidroksidin alınması bu reaksiyaya əsaslanır:

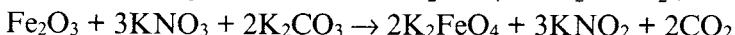
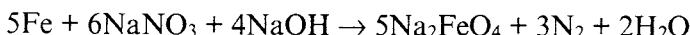


Dəmir 3-hidroksidi qızdırıldıqda Fe_2O_3 , kobalt 3-hidroksidi qızdırıldıqda isə Co_3O_4 və nəhayət CoO əmələ gelir:

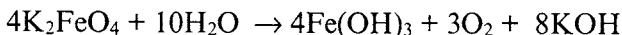


NiO(OH) isə $\sim 140^\circ\text{C}$ -də parçalanır və NiO alınır.

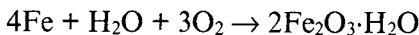
Dəmirin ferratlar adlı altivalentli birləşmələrini aşağıdakı reaksiyalarla almaq olar:



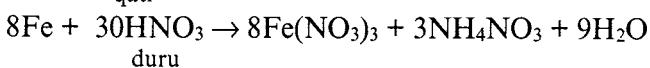
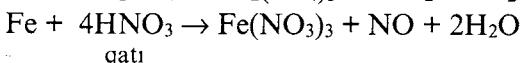
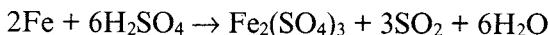
FeO_3 və ona uyğun gələn turşu H_2FeO_4 sərbəst halda məlum deyil. Ferratlar yalnız əsasi mühitdə davamlıdır. Onlar turş və neytral mühitdə oksidləşdirici xassə göstərir:



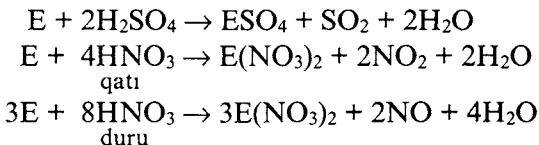
Dəmir yarımqrupu elementləri yalnız yüksək temperaturda sudan hidrogeni çıxarır. Nəm havada aşağıdakı proses nəticəsində dəmir paslanır:



Dəmir, kobalt və nikel oksidləşdirici olmayan duru turşular dan hidrogeni çıxarır və reaksiya nəticəsində onların ikivalentli birləşmələri alınır. Nitrat və qatı sulfat turşularının isti məhlulları isə dəmiri üçivalentli birləşmələrə qədər oksidləşdirir:

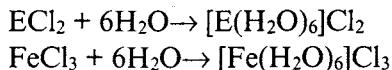


Sulfat və nitrat turşularının qatı məhlulları soyuq halda dəmiri passivləşdirir. Nikel və kobalt qatı sulfat və nitrat turşusunda həll olur:

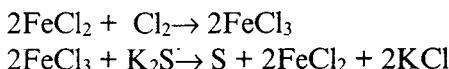


Dəmir, kobalt və nikel flüorid və nitrat turşularının qarışığında və zərhəldə daha yaxşı həll olur.

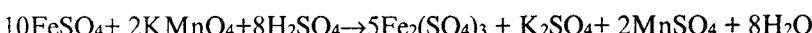
Dəmir halogenlərlə Fehal₂ və Fehal₃ (FeF₃ qeyri sabitdir) kobalt Cohal₂ (CoF₃ və CoCl₃ də məlumdur), nikel isə Nihal₂ tərkibli halogenidlər əmələ gətirir. Bu birləşmələri elementlərindən sintez etməklə alırlar. Onlar hidroliz olunan və akvakomplekslər əmələ gətirən birləşmələrdir:



Dəmir 2-xlorid reduksiyaedici, dəmir 3-xlorid isə oksidləşdiricidir:

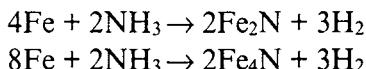


Analitik kimyada ikivalentli dəmir ionunun vəsfî təyini aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır:

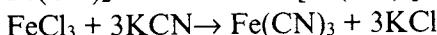
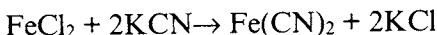


Dəmir kükürdlə FeS, Fe₂S₃ və FeS₂, kobalt CoS, Co₂S₃, CoS₂ və Co₃S₄, nikel isə NiS, Ni₂S₃, NiS₂ və Ni₃S₄ tərkibli sulfidlər əmələ gətirir. Bu elementlərin E₃C tərkibli karbidləri məlumdur.

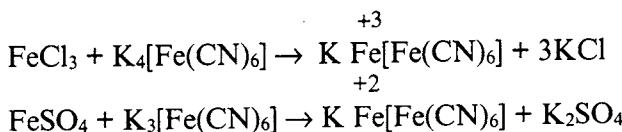
Yüksək temperaturda dəmir və onun analoqları azotla Fe₂N, CoN və Ni₃N₂ əmələ gətirir. Dəmiri ammonyakla 400-500°C qızdırıldıqda Fe₂N və Fe₄N tərkibli nitridlər əmələ gətirir:



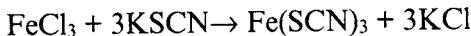
İki - və üçvalentli dəmir duzlarına sianidlərlə təsir etdikdə onların suda həll olmayan $\text{Fe}(\text{CN})_2$ və $\text{Fe}(\text{CN})_3$ duzları alınır. Bunlar sianidin artıq miqdardında həll olaraq müvafiq kompleks birləşmələr əmələ gətirir:



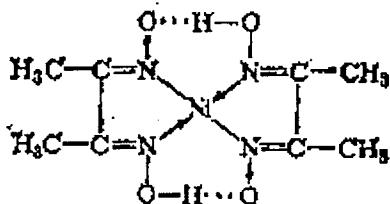
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sarı qan duzu, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ isə qırmızı qan duzu adlanır. Bu duzların vasitəsilə iki- və üçvalentli dəmir ionlarını vəsf olaraq təyin edirlər. Sarı qan duzuna üçvalentli dəmir duzu ilə təsir etdikdə berlin abisi adlanan parlaq göy rəngli çöküntü, qırmızı qan duzuna ikivalentli dəmir duzu ilə təsir etdikdə isə turnbul abisi adlanan tünd göy rəngli çöküntü əmələ gəlir:



Üçvalentli dəmir ionunu kalium-rodanid məhlulu ilə də təyin edirlər. Reaksiya nəticəsində qırmızı rəngli dəmir 3-rodanid əmələ gəlir:



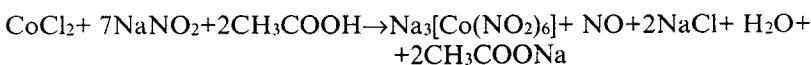
Ni^{2+} ionunu vəsf olaraq təyin etmək üçün ikivalentli nikel duzlarına ammonium-hidroksidin iştirakı ilə dimetilqlioksimlə ($\text{HON}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH}$) təsir edirlər (Çuqayev reaksiyası). Reaksiya nəticəsində qırmızı rəngli kompleks birləşmə alınır:



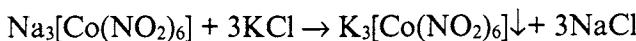
Dəmir duzlarından $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ və $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ koaqulyant kimi suyun təmsizlənməsində istifadə olunur. Dəmir

3-sulfatın ammonium-sulfatla əmələ gətirdiyi ikiqat duz $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Mor duzu adlanır və kimyəvi analizdə tətbiq olunur. Dəmir 3-sulfat ammonium – sulfat və qələvi metal-ların sulfatları ilə zəy əmələ gətirir: $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

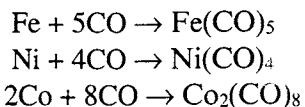
Üçivalentli kobaltın sayca az olan anion kompleksləri vardır. Onlar ikivalentli kobalt birləşmələrinin oksidləşməsindən alınır:



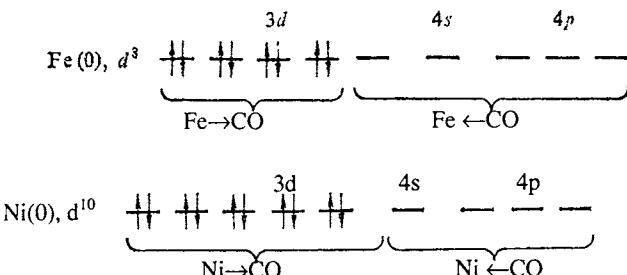
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ məhlulundan analitik kimyada kalium ionun təyin edilməsində istifadə olunur. Reaksiya nəticəsində parlaq sarı rəngli çöküntü $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (Fişer duzu) əmələ gəlir:



Qızdırıldıqda dəmir yarımqrupu elementləri karbon-monooksidlə karbonillər əmələ gətirir:

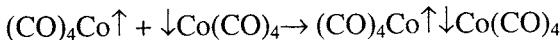
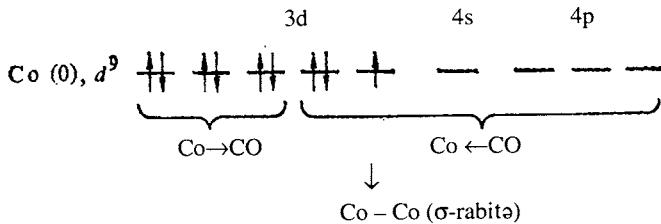


Dəmir və nikelin karbonilləri α -rabitəbağlayıcı orbitalların müvafiq olaraq $d\text{sp}^3$ və sp^3 – hibridləşməsi halına uyğun gəlir:

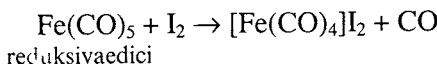
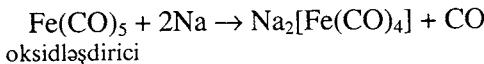


Dəmir və nikelin karbonillərinin $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ formulları ilə ifadəsi Sicvik qaydası ilə izah olunur. Bu qaydaya görə kobalt

özünə 4CO molekulu ($\frac{36 - 27}{2} = \frac{9}{2} = 4 +$ bir elektron) birləşdirir-məlidir. Lakin artıq qalan bir elektron hesabına $\text{Co}(\text{CO})_4$ molekulunun ikisi birləşir və nəticədə $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ tərkibli dimer əmələ gəlir.



Karbonillər həm reduksiyaedici, həm də oksidləşdirici xassə daşıyır:



3.7. Platin elementləri

Dövri sistemin VIIB qrupunun platin yarımqrupunu rutenium, osmium, rodium, iridium, palladium və platin d-elementləri təşkil edir. Bu elementlərin valent elektronları atomlarının iki sonuncu elektron təbəqəsində yerləşir. Birləşmələrdə müxtəlif müsbət oksidləşmə dərəcəsi göstərir.

Ru 2, 3, 4, 6, 7, 8	Rh 2, 3, 4	Pd 2, 3
---------------------	------------	---------

Os 2, 3, 4, 6, 8	Ir 3, 4	Pt 2, 4
------------------	---------	---------

Rutenium və osmiumdan sonra gələn element atomlarının nüvəsinin yükünün artması ilə əlaqədar olaraq elektronların nüvə ilə əlaqəsi daha da möhkəmlənir. Odur ki, bu elementlər üçün

yüksək oksidləşmə dərəcəsi göstərmək meyli zəifləyir və onların aşağı valentli birləşmələri daha davamlı olur.

Platin yarımqrupu elementlərinin bəzi xassələri 3.6-cı cədvəl-də verilmişdir.

Cədvəl 3.6
Platin yarımqrupu elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri		Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Valent elektronları		4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ⁰	5d ⁶ 6s ²	5d ⁷ 6s ²	5d ⁹ 6s ¹
Nisbi atom kütləsi		101,07	102,9 1	106,42	190,23	192,21	195,0 8
Atom radiusu, nm		0,134	0,134	0,137	0,135	0,135	0,138
İon radiusu, nm	E ⁺² E ⁺³ E ⁺⁴ E ⁺⁵	0,085 0,077 0,062 -	- 0,075 0,065 -	0,088 - 0,064 -	0,089 0,081 0,065 0,054	0,089 0,081 0,065 -	0,090 - 0,064 -
İonlaşma enerjisi, eV		7,37	7,46	8,34	8,50	9,41	8,90
Sixlığı, q/sm ³		12,37	12,41	12,02	22,61	22,65	21,46
Ərimə temperaturu, °C		2250	1963	1554	3030	2447	1772
Qaynama temperaturu, °C		4200	3700	2940	5000	4380	3900

Nəzərdən keçirilən elementlərin sadə birləşmələri sayca azlıq təşkil etdikləri halda, kompleks birləşmələri olduqca çoxdur. Məhlulda bu metallar yalnız kompleks ion şəklində mövcud olur. Platin yarımqrupu elementlərinin kompleks birləşmələrinin öyrənilməsində K.K.Klaus, L.A.Çuqayev, İ.İ.Çernyayev, A.A.Qrinberq və başqa rus alimlərinin böyük rolü olmuşdur.

Rutenium 1844-ci ildə Kazan universitetinin professoru K.Klaus tərəfindən kəşf edilmiş və Rusyanın şərəfinə adlandırılmışdır (latınca Ruthenia Rusiya deməkdir).

Rodium 1803-cü ildə ingilis alimi U.Vollaston tərəfindən platin külçəsinin (xam platin) tərkibində kəşf edilmişdir. 45-ci elementə verilən rodium adı onun eksər birləşmələrinin çəhrayı rəngli

olması ilə əlaqədardır. 46-ci element alman astronomu Olbers tərəfindən 1802-ci ildə günəş sistemində kəşf edilmiş və Pallad adlandırılmış kiçik bir planetin (asteroidin) şərəfinə ona palladium adı verilmişdir. Osmium və iridium 1804-cü ildə ingilis kimyaçısı Smitson Tennant xam platini zərhəldə həll etdikdən sonra əmələ gələn qara rəngli çöküntünün tərkibində kəşf etmişdir. Osmium yunanca «osme» sözündən əmələ gəlmiş və «iyili» deməkdir. Onun OsO₄ oksidi xoşagelməz iyi maddədir.

Iridium yunanca «iridis» sözündəndir və «göy qurşağı» deməkdir ki, bu da elementin duzlarının müxtəlif rəngli olması ilə əlaqədardır.

Platinin kəşf edildiyi tarix dəqiq məlum deyil. Lakin bəzi məlumatlara görə hələ Amerikanın Kolumb tərəfindən kəşf edilməsinə qədər, Mərkəzi Amerikada yaşayan hindlilər platin və qızıldan hazırlanmış ərintidən kiçik əşyalar hazırlayırdılar. Avropana platini ilk dəfə XVIII əsrə ispan riyaziyyatçısı Antonio de Ulio Perudakı qızıl mədənindən xam külçə şəklində gətirmişdir. Əvvəllər platinin gümüş kimi əridilməsi və turşularda həll edilməsi mümkün olmadığı üçün uzun müddət onu «qələp gümüş» adlandırdırlar. Elementə verilən «platinas» ispan dilində «gümüscük» deməkdir.

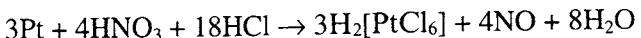
Platin təmiz halda 1750-ci ildə ingilis alimi Uotson tərəfindən alınmış, Şefferin tədqiqatlarından sonra 1752-ci ildə bir element kimi qəbul edilmişdir.

Təbiətdə tapılması. Platin yarımqrupu elementlərindən yalnız rodium bir izotopludur: $^{103}_{45}\text{Rh}$ (100%). Rutenium və osmiumun 7, iridiumun 2, palladium və platinin isə 6 davamlı izotopu vardır. Bu elementlərin sünü yolla alınmış bir sıra radioaktiv izotoplari da məlumdur.

Yer qabığının kütlə ilə rutenium $9 \cdot 10^{-7}$ %-ni, rodium $2 \cdot 10^{-8}$ %-ni, palladium $2 \cdot 10^{-7}$ %-ni, osmium $5 \cdot 10^{-7}$ %-ni, iridium $9 \cdot 10^{-9}$ %-ni, platin isə $5 \cdot 10^{-8}$ %-ni təşkil edir. Platin yarımqrupu nadir elementlərdir və onlar təbiətdə platinlə birlikdə, eləcə də sərbəst halda (osmiumdan başqa) rast gəlir. Birləşmə şəklində platin elementləri mis-nikel sulfidlərindən ibarət olan filizlərin tərkibində olur. Mineralları laurit RuS₂, sperillit PtAs₂, kuperit PtS, breqqit (Pt,Pd,Ni)S və başqlarıdır. Platin sərbəst halda qızılı birlikdə də rast gəlir. Təbiətdə osmium nevyanskit və siserkit mine-

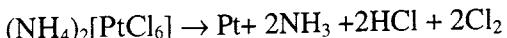
ralları şəklində rast gəlir. Bu mineralar osmiumla iridiumun təbii ərintisidir və bunlara osmiridium da deyilir. Osmiridium həm ayrı, həm də xam platinlə birlikdə rast gəlir.

Alınması. Sərbəst halda tapılan platin bir qayda olaraq digər platin elementlərinin təbii ərintisindən ibarətdir. Onun tərkibində dəmir, mis, nikel, qurğuşun və silsium da olur. Sərbəst halda platin 0,1–5 mm ölçülü dənəciklər şəklində tapılır və xam platin adlanır. Onun tərkibində platinin miqdarı 65–90% təşkil edir. Xam platinin emal edilməsi üsulları müxtəlifdir və bütün hallarda proses əvvəlcə onun zərhəldə həll edilməsindən (çini çənlərdə) başlanır. Bu zaman iridium və osmiumdan başqa qalan platin metalları $H_2[PtCl_6]$ kompleksi şəklində məhlula keçir. Platinin misalında reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Həll olmayan hissə tərkib etibarilə osmiridium və xromitdən $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ibarət olur. Bundan osmium və iridiumun alınması üçün istifadə olunur.

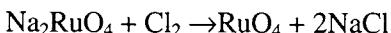
Məhlula əvvəlcə zəif reduksiyadılıcılar əlavə edərək platin elementlərini (platinindən başqa) iki- və üçvalentli birləşmələrə çevirirlər. Sonra məhlula ammonium-xloridlə təsir etdikdə platin çətin həll olan $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ tərkibli kompleks şəklində çökür (digər platin elementləri məhlulda qalır və bundan həmin metalların alınması üçün istifadə olunur). Qızdırıldıqda ammonium –hek-saxloro(IV) –platinat parçalanır:



Toz halında əmələ gələn metalı yenidən zərhəldə həll edərək prosesi təkrar etməklə 99,94% təmizlikdə platin alırlar. Təmizliyi yüksək olan platin almaq üçün zonada əridilmə üsulundan istifadə edirlər. Digər platin elementlərinin alınması daha mürəkkəb texnoloji proseslə əlaqədardır.

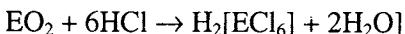
Xassələri. Platin və onun analoqları gümüşü-ağ, elektri ki yaxşı keçirən, möhkəm və plastik metallardır. Rutenium, xüsusiilə osmium kövrəkdir və onları toz halına salmaq olur. Platin elementləri xarici mühitin və bir sıra oksidləşdiricilərin təsirinə qarşı davamlı olduqları üçün onları nəcib metallar sırasına daxil edirlər.

Bununla belə onlar (platindən başqa) müəyyən şəraitdə bilavasitə oksigenlə birləşir. Rutenium və osmiumu toz halında qızdırıldıqda oksigenlə RuO_2 və OsO_4 , rodium, iridium və palladium isə Ph_2O_3 , IrO_2 , PdO tərkibli oksidlər əmələ gətirir. Sonuncu üç oksid həmin metalları közərmə temperaturuna qədər qızdırıldıqda alınır. Bu oksidlərdən OsO_4 suda həll olan açıq-sarı rəngli, qalanları isə həll olmayan qara rəngli maddələrdir. Platin hətta toz halında və yüksək temperaturda belə oksigenlə birləşmir. Onun asan alına bilən və nisbətən davamlı oksidi qonur-qırmızı rəngli platin 4-oksiddir. Onu almaq üçün $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ilə kalium-nitrati közərtidikdən sonra alınan kütləni suda həll edirlər. Ruteniumu 1000°C -dən yüksək temperaturda oksigendə közərtidikdə onun çəhrayı rəngli baş oksidi RuO_4 alınır. RuO_4 xlor iyi, OsO_4 isə ozon iyi verən uçucu və zəhərli maddədir. Rutenium 8-oksidi rutenatların oksidləşdirilməsindən də almaq olar:

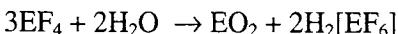


Toz halında osmiumu OsO_4 buxarlarında qızdırıldıqda OsO_2 alınır.

Rutenium və osmiumun EO_2 tipli oksidləri və müvafiq hidrok-sidləri əsasən turşu xassəli birləşmələrdir. Oksidləri halogenid turşularında müvafiq kompleks turşulara çevrilir:



Bu elementlərin dördvalentli halogenidləri hidrolizə uğradıqda da eyni komplekslər alınır:



Ehal_4 tərkibli birləşmələrindən RuCl_4 və OsCl_4 aşağıdakı reaksiya əsasında alınır:



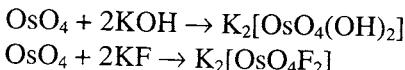
RuO_4 qələvilərdə həll oludqda rutenatlar əmələ gəlir və bu zaman oksigen ayrılır:



RuO_4 qüvvətli oksidləşdiricidir, qatı xlorid turşusunu oksidləşdirir, qızdırıldıqda partlayışla RuO_2 və oksigenə parçalanır.

OsO_4 suda həll olduqda onunla birləşmə əmələ getirmir. Əsası xassəli birləşmələrlə təsir etdikdə isə özünü turşu oksidi kimi aparır.

Məsələn, qələvilərin qatı məhlulu ilə $\text{Me}^{\text{l}}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ tipli osmatlar, onların flüoridləri ilə təsir etdikdə isə $\text{Me}^{\text{l}}_2[\text{OsO}_4\text{F}_2]$ alınır:

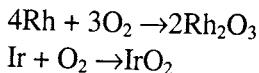


Turşuların təsiri ilə rutenatlar parçalanır:

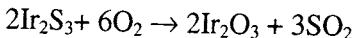


Rutenium və osmiumun altı valentli binar birləşmələrindən RuF_6 və OsF_6 məlumdur. Bunlar asanlıqla aşağı valentli flüoridlərə parçalanır.

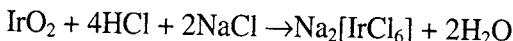
Rodium və iridiumun kimyəvi davamlılığı nisbətən üstündür. Rodium oksigenlə 600°C -də, iridium isə 1000°C -dən yüksək temperaturda birləşir:



Iridiumun Ir_2O_3 tərkibli oksidini almaq üçün iridium 3-sulfidi oksigendə yandırırlar:

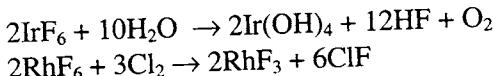


Rodiumun RhO_2 tipli oksidi rodiumu soda və NaNO_3 qarışığı ilə közərtidikdə alınır. O, rodiumun yeganə dörd valentli birləşməsidir. İridiumun müvafiq oksidi IrO_2 və hidroksidi $\text{Ir}(\text{OH})_4$ suda həll olmur. Onun dörd valentli halogenidlərindən tünd-qırmızı rəngli $\text{Me}^{\text{l}}_2[\text{IrCl}_6]$ kompleksi daha xarakterikdir. Bu birləşməni aşağıdakı tənlik üzrə almaq olar:

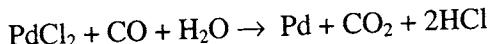


Heksaxloriridatlardan $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ suda yaxşı həll olur. Onun az həll olan $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ kompleksindən iridiumu başqa platin metallarından ayırmak üçün istifadə olunur. Onu hidrogen axınlarda qızdırıldıqda sərbəst iridium alınır.

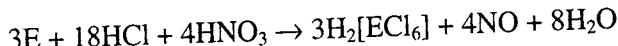
Rodium və iridiumu flüorla qızdırıldıqda alınan altı valentli flüoridlər, xüsusilə RhF_6 davamsız və qüvvətli oksidləşdiricidir:



Palladiumun hidrogeni udmaq qabiliyyəti yüksəkdir. Məsələn, 800°C -də 1 həcm palladium 900 həcmə qədər hidrogen udur. Palladiumun katalizator kimi iştirakı ilə hidrogen hətta adı şəraitdə və qaranlıqda belə halogenləri reduksiya edir, kükürd-dioksidi hidrojen-sulfidə çevirir. Palladium 2-xlorid su mühitində CO ilə reduksiya olunur. Bu reaksiyadan karbon-monooksidin varlığını təyin etmək üçün istifadə edirlər:



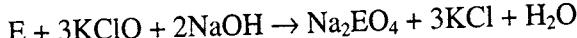
Platin və iridium nitrat və qatı sulfat turşusunun təsirinə qarşı davamlıdır. Digər platin elementləri bu turşularda tədricən, platin və palladium isə zərhəldə yaxşı həll olur:



Rodium və iridiumun həll olan duzunu almaq üçün yüksək temperaturda toz halında götürülmüş bu metalların NaCl ilə qarışığına xlorla təsir edirlər:



Rutenium və osmium oksidləşdiricilərin təsiri ilə qələvilərdə həll olur:



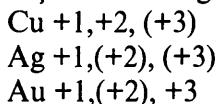
Platin elementlərini qızdırıldıqda kükürd, fosfor, silisium və s. qeyri-metallarla birləşir.

Tətbiqi. Platin elementlərinin qızıldan baha olmasına baxma-yaraq onların tətbiqi genişdir. Platindən laboratoriya qab-qacaqları, termocütlər və elektrodlar hazırlanır. Rodiumla ərintisindən hazırlanan tordan ammonyakın oksidləşməsi prosesində katalizator kimi istifadə olunur, iridiumla ərintisindən isə elektrik kontaktları düzəldilir. Platin ərinmiş şüşəyə qarşı davamlı olan yeganə metaldır. Platin və onun ərintilərindən cərrahiyyə alətləri hazırlanır. Qızıl kimi, platindən də nazik məftillər hazırlanmaq olur. İridium-volfram ərintisindən hazırlanan termocütlərin vasitəsilə temperaturu 2000-2300°C-ə qədər ölçmək olur.

Platin metallarından, onların ərintilərindən və bəzi birləşmə-lərindən üzvi sintezdə katalizator kimi istifadə olunur. Korroziyaya qarşı davamlı və yüksək bərkliyə malik olduğuna görə osmiumdan və onun ruteniumla (və ya iridiumla) ərintisində dəqiq cihazlar üçün hissələr hazırlanır. Osmium və iridium hidrogenləşdirmə prosesində ən effektiv katalizator kimi tətbiq olunur. Palladium və platindən zərgərlilikdə istifadə edilir.

3.8. IB qrup elementləri

Dövri sistemin IB qrupuna mis, gümüş və qızıl d-elementləri daxildir. Bu elementlərin atomlarının sonuncu elektron təbəqəsində qələvi metallarda olduğu kimi, bir elektron, axırdan ikinci elektron təbəqəsində isə, onlardan fərqli olaraq, 18 elektron yerləşir: $(n-1)s^2p^6d^{10}ns^1$. Sonuncu s-elektronlardan birinin $(n-1)d$ yarımsəviyyəsinə keçməsi ilə əlaqədar olaraq, mis yarımqrupu elementləri atomlarının həmin səviyyəsində 9 elektron əvəzinə 10 elektron vardır. "Uçurum" hadisəsi hesabına s-elektronunun d-yarım səviyyəsinə keçməsi onunla izah edilir ki, $(n-1)d^{10}s^1$ elektron quruluşu $(n-1)d^9ns^2$ konfiqurasiyasına nisbətən energetik cəhətdən daha əlverişlidir. Bununla belə vaxtından əvvəl yaranan d^{10} -elektron quruluşunun davamlılığı tədricən tamamlanmış d^{10} quruluşu qədər yüksək olmur. Odur ki, mis yarımqrupu elementləri atomlarının həyəcanlanmış halında d-yarımsəviyyəsində yerləşən elektronların bir qismi daha yüksək energetik səviyyəyə keçir və beləliklə onlar müxtəlif oksidləşmə dərəcəsi göstərir:



Misin ikivalentli, gümüşün birivalentli, qızılıcə isə üçivalentli birləşmələri daha xarakterikdir. Mis, gümüş və qızılıcənəsəb olduğunu qrupun nömrəsindən yüksək oksidləşmə dərəcəsi gələcən yeganə elementlərdir.

Mis yarımqrupu elementlərinin elektrona hərisliyi ~~nisbi~~ qələvi metalların, hətta oksigenin və kükürdün elektrona hərisliyindən yüksəkdir. Bu fakt həmin elementlərin s-elektronunun "uçurumu" ilə izah edilir və onların qələvi metallara nisbətən kovalent rabitə əmələ gətirmək meylinin daha çox olmasını göstərir.

IB qrup elementlərinin bəzi xassələri 3.7-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 3.7

IB qrupu elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri		Cu	Ag	Au
Valent elektronları		3d ^{24s¹}	4d ^{25s¹}	5d ^{26s¹}
Nisbi atom kütləsi		63,55	107,87	196,97
Atom radiusu, nm		0,128	0,144	0,144
İon radiusu, nm	E ⁺¹ E ⁺² E ⁺³	0,096 0,080 -	0,116 - -	0,137 - 0,85
İonlaşma enerjisi, eV	I ₁ I ₂ I ₃	7,73 20,29 58,9	7,58 22,0 52,0	9,22 20,1 43,5
Sıxlığı, g/sm ³		8,94	10,50	19,30
Ərimə temperaturu, °C		1084	961,2	1046,50
Qaynama temperaturu, °C		2540	2170	2947

Cədvəldə verilən göstəriciləri qələvi metalların uyğun sabitləri (cədvəl 1.3) ilə müqayisə etdikdə aydın olur ki, mis yarımqrupu elementləri atomlarının radiusu qələvi metalların atom radiusundan kiçikdir. Atom radiusunun kiçik olması elementin daha yüksək sıxlığa və ərimə temperaturuna səbəb olur. Ölçü etibarılə kiçik

olan atomlar kristal qəfəsində daha sıx yerləşir və onların arasındakı cazibə qüvvəsi böyük olur. Bundan başqa, atom radiusunun kiçik olması ilə əlaqədar olaraq elektronlar nüvəyə daha yaxın vəziyyətdə yerləşir və onların ionlaşma enerjisi yüksək olur. Göstərilən səbəblərə görə mis yarımqrupu elementləri qələvi metallara nisbətən az fəal olmaqla gərginlik sırasında hidrogendən sonra yerləşir. Bu elementlər çətin oksidləşir, əksinə ion halında daha asan reduksiya olunur.

Yeddi element - Cu, Ag, Au, Fe, Sn, Pb və Hg insanlara qədim zamanlardan məlumdur. Eramızdan əvvəl mis Kipr adasında romalılar tərəfindən istehsal olunurdu. Misin latınca «cuprum» adlandırılmasında da Kipr adı ilə bağlıdır.

Gümüşə verilən argentium adı yunanca «arqos» (ağ, parlaq) sözündən götürülmüşdür. Rusca «serebro» adlandırılması bəzi tədqiqatçıların fikrincə qədim assuriya dilində işlədilən «sarpu» (ağ metal) sözündən əmələ gəlmişdir. Latınca qızılı verilən «aurum» adı sarı deməkdir.

Təbiətdə tapılması. Təbii mis iki davamlı izotopun qarışığından ibarətdir: $^{63}_{29}\text{Cu}$ (69,1%), $^{65}_{29}\text{Cu}$ (30,9%). Onun atom kütłəsi $58\div69$ arasında dəyişən 10 radioaktiv izotopu da məlumdur. Süni izotoplarından mis-61 radioaktiv indikator kimi tətbiq edilir.

Gümüşün iki davamlı izotopu vardır: $^{107}_{47}\text{Ag}$ (51,35%), $^{109}_{47}\text{Ag}$ (48,65%). Onun 14 radioaktiv izotopundan nisbi atom kütłəsi $112\div117$ arasında dəyişən izotoplari uranın parçalanma məhsullarıdır. Gümüş -105 və gümüş -106 isə palladiumun sürətli deytronlarla bombardman edilməsi nəticəsində alınır.

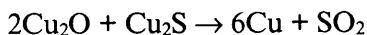
Təbii qızıl bir izotoplular elementdir: $^{197}_{79}\text{Au}$ (100%). Onun nisbi atom kütłəsi $177\div203$ arasında dəyişən 23 radioaktiv izotopundan birinci altı izotopu α -hissəcikləri şüalandırır.

Mis yer qabığının kütłə ilə $4\cdot7\cdot10^{-3}\%$ -ni, gümüş $1\cdot10^{-5}\%$ -ni , qızıl isə $5\cdot10^{-8}\%$ -ni təşkil edir. Təbiətdə mis, gümüş və qızıl həm sərbəst, həm də birləşmə şəklində rast gəlir. Misin mühüm mineralları xalkozin Cu_2S , kuprit Cu_2O , melakonit CuO , kovelin CuS , xalkopirit (mis kolçedanı) CuFeS_2 , malaxit $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, azurit $\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot2\text{CuCO}_3$ və başqalarıdır.

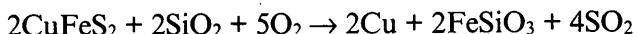
Gümüşün mühüm minerali argentitdir – Ag_2S . Onun xlorargirit AgCl , bromargirit AgBr , prustit Ag_3AsS_3 , pirargirit Ag_3SbS_3 , stefanit Ag_3SbS_4 və s. mineralları da məlumdur.

Təbiətdə qızıl əsasən sərbəst halda rast gəlir. Onun kalaverit AuTe_2 , silvanit $(\text{Au},\text{Ag})\text{Te}$, petsit $(\text{Au},\text{Ag})_2\text{Te}$ və s. mineralları da vardır.

Alınması. Misi almaq üçün ən çox pirometallurgiya, az halarda isə hidrometallurgiya üsulundan istifadə olunur. Pirometallurgiya üsulu ilə mis almaq üçün sulfidli filizləri əvvəlcə qismən oksidləşdirərək oksidə çevirir, sonra isə onu sulfidin artıq miqdarı ilə reduksiya edirlər:

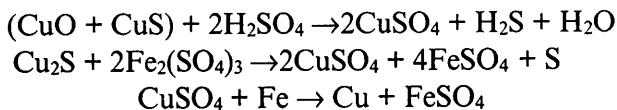


Mis kolçedanından pirometallurgiya üsulu ilə misin alınması ümumi şəkildə belə ifadə olunur:



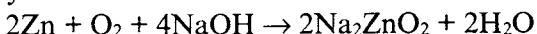
Göstərilən reaksiyalar üzrə alınan misi elektrokimyəvi üsulla təmizləyirlər. Rusiyada dərc olunan “Dağ jurnalı”nın 1887-ci il məlumatına görə misin elektrokimyəvi üsulla təmizlənməsi ilk dəfə Azərbaycanın Qalakənd ərazisindəki (Gədəbəy) zavodda başlanılmışdır.

Hidrometallurgiya üsulu ilə mis almaq üçün əvvəlcə filizə müxtəlif duzların məhlulları və ya H_2SO_4 ilə təsir edərək onu məhlula keçirir, sonra isə misi məhluldan elektrolizlə, ya da əvəzetmə reaksiyası ilə ayırırlar:

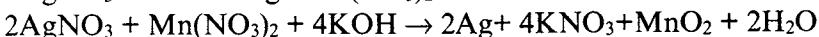
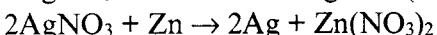


Gümüş təbiətdə mis, sink, qurğuşun filizləri ilə birlikdə rast gəlir. Odur ki, həmin metalları istehsal etdikdə onların tərkibində gümüş də olur. Misin elektrokimyəvi üsulla təmizlənməsi prosesində gümüş ayrılır. Gümüşü qurğuşundan ayırmak üçün qurğuşunu sinklə birlikdə əridirlər. Nəticədə intermetallik birləşmələr (Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5) şəklində gümüş-sink ərintisi əmələ gəlir və maye qurğuşunun səthində toplanır. Onu ayırb distillə etdikdə sink

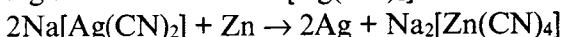
(907°C-də qaynayır) ayrılır. Gümüşü əridərək içərisindən hava keçirməklə onun tərkibində az miqdarda qalan qurğusunu oksidə çevirərək ondan ayıırlar. Qurğusundan isə sinki aşağıdakı reaksiya üzrə təmizləyirlər:



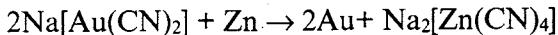
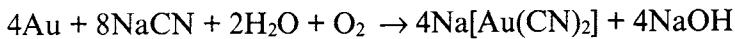
Gümüş 1-nitratdan sərbəst gümüş almaq üçün aşağıdakı reaksiyalardan istifadə olunur:



Gümüşü hidrometallurgiya üsulu ilə də alırlar:



Sərbəst halda qızıl boş sükurlarla (adətən, SiO_2 ilə) birlikdə rast gəlir. Narın üyüdülmüş sükuru suda yumaqla qızılı ondan ayıırlar. Bəzi hallarda amalqama üsulundan istifadə olunur. Bu məqsədlə narın sükuru su ilə birlikdə üzərinə civə çəkilmiş mis lövhədən keçirirlər. Bu zaman qızıl civədə həll olaraq amalqama əmələ gətirir, onu distillə etməklə qızılı ayıırlar. Qızılın hidrometallurgiya üsulu ilə alınması daha çox tətbiq edilir. Bu üsulla qızıl almaq üçün tərkibində qızıl olan narın sükura natrium-sianidin duru məhlulu ilə təsir etməklə onu kompleks birləşməyə çevirirlər. Sonra məhlulua sinklə təsir etdikdə qızıl sərbəst halda ayrılır. Bu üsul 1843-cü ildə rus mühəndisi P.R.Baqration tərəfindən işlənilərə hazırlanmışdır.



Xassələri. Mis qırmızımtıl, gümüş ağ, qızıl isə sarı rəngli metaldır, yumşaq olduqlarından onları asanlıqla istənilən formaya

salmaq olur. Onlar istiliyi və elektriği yaxşı keçirən metallardır. Elektrikkeçirmə qabiliyyəti Au – Cu – Ag sırasında artır.

Mis kimyəvi cəhətdən az fəaldır. Havadə onun səthində yaşıl rəngli təbəqə şəklində əsasi duz əmələ gəlir:

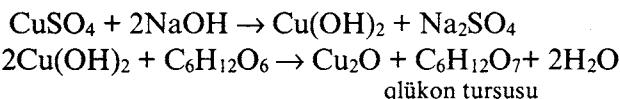


Təbiətdə malaxit mineralı şəklində rast gəlinən əsasi mis 2-karbonata məişətdə paxır deyilir. Misin duzları zəhərli olduğu üçün misdən hazırlanmış qabları qalaylayırlar. Mis oksigenlə üç oksid əmələ gətirir: Cu_2O , CuO , Cu_2O_3 .

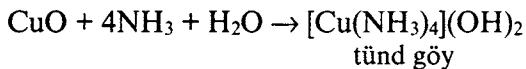
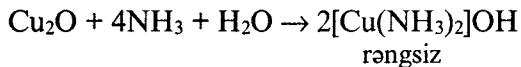
Misi $400\text{-}500^\circ\text{C}$ -də qızdırıldıqda qara rəngli CuO alınır. 1100°C -də o, mis 1-oksidə və oksigenə parçalanır. Odur ki, misi yüksək temperaturda qızdırıldıqda nəticə etibarilə qırmızı rəngli Cu_2O əmələ gəlir:



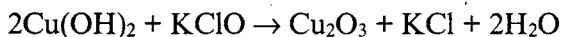
Laboratoriyada mis 1-oksid almaq üçün misin həll olan ikivalenti duzlarına qələvilərin və ya qələvi metalların karbonatlarının məhlulları ilə təsir edərək, qarışığa reduksiyaedici (qlükoza, hidrazin) əlavə edirlər:



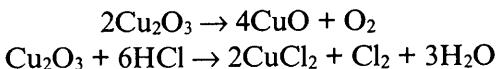
Mis 1-oksid və mis 2-oksid ammonyakın suda məhlulunda həll olur:



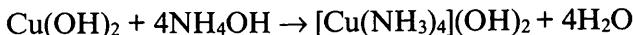
Mis 3-oksid mis 2-hidroksidə KClO ilə təsir etməklə alınır:



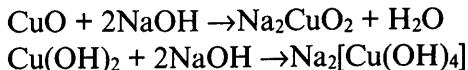
Mis 3-oksid qırmızı rəngli kristal maddədir, turşularda həll olur, 750°C -dən yüksək temperaturda parçalanır, qüvvətli oksidləşdiricidir:



Mis 2-oksid suda həll olmur, ona uyğun gələn hidroksid dołayı yolla – suda həll olan duzuna qələvi məhlulla təsir etməklə alınır. Mis 2-hidroksidi qızdırıldıqda parçalanır, ammonyakın suda məhlulunda həll olaraq kompleks birləşmə əmələ gətirir:



Mis 2-oksid və mis 2-hidroksid zəif amfoter xassəli birləşmələrdir. Mis 2-oksidi qələvilərlə közərtidikdə kupratlar və ya mis 2-hidroksidi qələvilərin qatı məhlulu ilə qızdırıldıqda hidroksikupratlar əmələ golur:



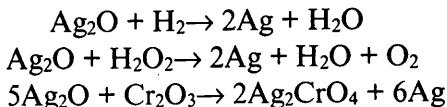
Mis 2-hidroksid oksidləşdiricidir:



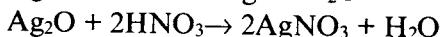
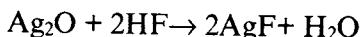
Gümüş oksigenlə Ag_2O və AgO , qızıl isə Au_2O və Au_2O_3 tərkibli oksid əmələ gətirir, onları dolayı üsulla alırlar. Məsələn:



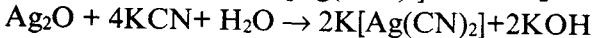
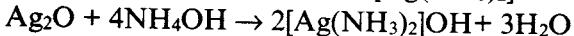
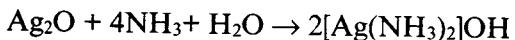
Reaksiya nəticəsində gümüş 1-oksidin alınması onunla izah edilir ki, AgOH yalnız çox duru məhlulda məlumdur, nisbətən qatı məhlulda oksidə və suya parçalanır. Gümüş 1-oksid tünd qəhvəyi rəngli kristal maddədir, suda az həll olur (20°C -də $0,01 \text{ g/l}$), oksidləşdirici xassə daşıyır:



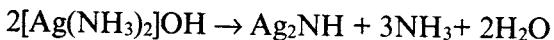
Ag_2O turşularla müvafiq duzlar əmələ gətirir:



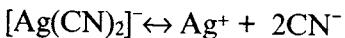
Ag_2O ammonyakda, ammonium-hidroksiddə və qələvi metal-ların sianidlərinin məhlullarında həll olaraq kompleks birləşmələr əmələ gətirir:



$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ suda həll olan rəngsiz maddədir, saxladıqda partlayıcı maddə – gümüş-imid alınır:

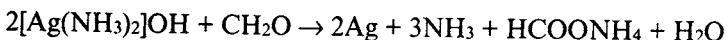


$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ kompleks duzun məhlulundan istifadə edərək qalvanostegiya üsulu ilə metal məmulatların səthinə gümüş təbəqəsi çəkirlər. Məhlulda kompleks ion az da olsa dissosiasiya edir:

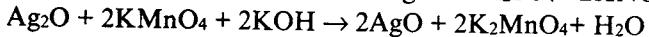
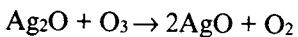


Məhluldan elektrik cərəyanı keçidkdə katod vəzifəsini görən əşyaların səthində nazik təbəqə şəklində sərbəst gümüş toplanır.

Gümüş 1-oksidin ammonium-hidroksiddə məhluluna qlükoza və ya formalinlə təsir etdikdə gümüş-güzgüsü əmələ gəlir. Bu üsulla güzgü hazırlanır və termoslarda tətbiq edilən şüşə qablarının daxili divarlarına gümüş təbəqəsi çəkilir.



Gümüş 2-oksidi aşağıdakı reaksiyalar əsasında almaq olar:

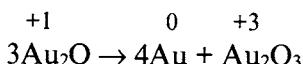


Gümüş 2-oksid bozumtul-qara rəngli kristal maddədir. Sulfat və qatı nitrat turşularında həll olur, qızdırıldıqda elementlərinə parçalanır.

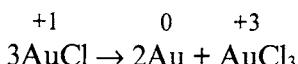
Qızılın birvalentli birləşmələrinə (məsələn, AuCl və ya $\text{K}[\text{AuBr}_2]$) qələvi məhlulu ilə təsir etdikdə əmələ gələn AuOH davamsız olduğu üçün oksidə və suya parçalanır:



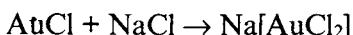
Qızıl 1-oksid bənövşəyi rəngli toz halında maddədir, 225°C -də disproporsiya reaksiyasına daxil olur:



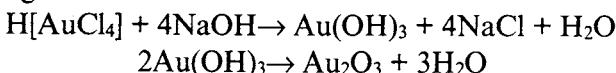
Qızıl 1-xlorid suda pis həll olan sarı rəngli amorf maddədir, $250\text{-}280^{\circ}\text{C}$ -ə qədər qızdırılmış qızılı xlorla təsir etdikdə alınır, isti suda, spirtdə, efirdə və işığın təsirilə disproporsiya reaksiyasına daxi olur:



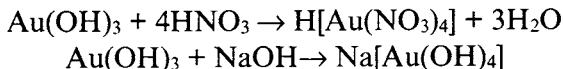
Yüksək temperaturda qızıl 1-xlorid elementlərinə parçalanır, qələvi metalların xloridləri ilə kompleks birləşmə əmələ gətirir:



Qızıl 3-xlorid 200°C -də toz halında götürülmüş qızılı xlorla təsir etməklə alınır. Suda həll olan qızıl 3-xlorid, adətən, dimer formada Au_2Cl_6 olur. Qızıl 3-xloridə (və ya $\text{H}[\text{AuCl}_4]$) qələvi məhlulu ilə təsir etdikdə qonur rəngli qızıl 3-hidroksid alınır. Onu $140\text{-}150^{\circ}\text{C}$ -də ehtiyatla qızdırıldıqda qaramtil-qonur rəngli qızıl 3-oksid əmələ gəlir:



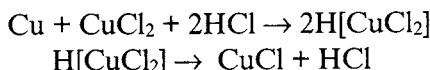
Qızıl 3-hidroksid amfoter xassə daşıyır, turşu və qələvilərdə həll olur, qələvilərlə əmələ gətirdiyi duzlara auratlar deyilir:



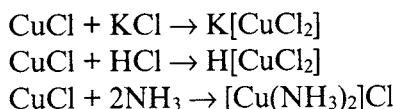
Mis 1-oksidə xlorid turşusu ilə təsir etdikdə suda həll olmayan mis 1-xlorid əmələ gelir. Məhlulu durulaşdırıldıqda ağ rəngli mis 1-xlorid çökür. Onu aşağıdakı reaksiya üzrə də almaq olar:



Mis 2-xloridi qatı xlorid turşusu və mis tozu ilə qızdırıldıqda əvvəlcə $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ kompleks birləşmə əmələ gelir və məhlulu durulaşdırıldıqda o, xlorid turşusuna və mis 1-xloridə parçalanır:



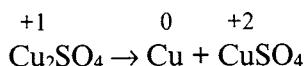
Mis 1-xlorid qələvi metalların xloridləri, qatı xlorid turşusu və ammonyakla kompleks birləşmə əmələ gətirir:



Mis 2-sulfat məhluluna kalium-yodid məhlulu ilə təsir etdikdə ağ rəngli mis 1-yodid çöküntüsü alınır. Reaksiyanın bu istiqamətdə getməsi onunla izah edilir ki, əmələ gələn mis 2-yodid davamsız olduğu üçün mis 1-yodidə və yoda parçalanır:



Qeyd edək ki, məhlulda misin birvalentli duzlarının hamısı davamlı deyil. Məsələn, mis 1-oksidə susuz sulfat turşusu (100%-li) ilə təsir etdikdə əmələ gələn mis 1-sulfat suya daxil edilən kimi disproporsiya reaksiyasına məruz qalır:

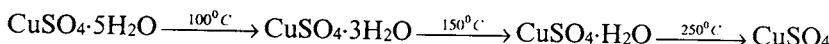


Mis 2-sianid davamsız olduğu üçün, misin ikivalentli duzlarına sianidlərlə təsir etdikdə də mis 1-sianid alınır:

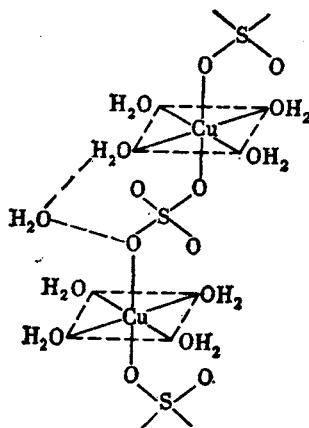


Misin ikivalentli duzlarından ən çox tətbiq olunan mis kuporosudur: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Susuz halda ağ, kristalhidrat şəklində isə göy rəngli kristal maddədir, ondan istifadə etməklə üzvi birləşmələrdə suyun varlığını təyin edirlər. CuSO_4 və $\text{Ca}(\text{OH})_2$ məhlullarının qarışığı bordo mayesi adlanır. Ondan meynələrin xəstəliklərinə qarşı mübarizədə istifadə olunur.

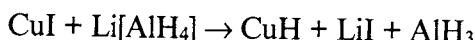
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ temperaturun təsirindən kristallaşma suyunu tədricən itirir:



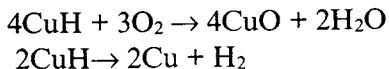
Mis kuporosunda suyun dörd molekulu Cu^{2+} ionu ətrafında eyni müstəvi üzərində, iki SO_4^{2-} ionu isə müstəvinin oxu üzrə koordinasiya olunmuşdur. Beşinci su molekulu hidrogen rabitəsi ilə müstəvidə yerləşən su molekulu ilə SO_4^{2-} ionunu birləşdirməklə kristalhidratın molekulunda körpü rolunu oynayır:



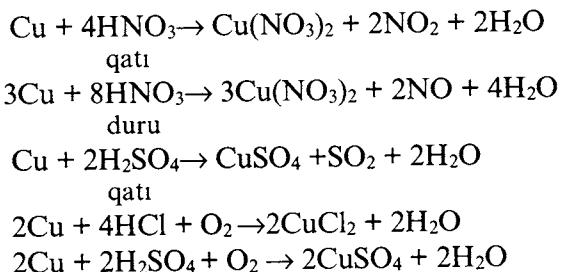
Misin hidridi dolayı yolla alınır:



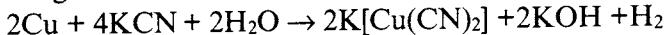
CuH qəhvəyi rəngli kristal maddədir, havada tədricən oksid-ləşir, zəif qızdırıldıqda isə parçalanır:



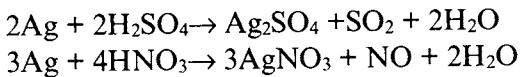
Mis yarımqrupu elementləri gərginlik sırasında hidrogendən sonra yerləşdiyi üçün turşulardan hidrogeni çıxarmır. Mis nitrat turşusunda, isti qatı sulfat turşusunda, oksigen iştirak etdikdə isə duru HCl və H₂SO₄ turşularında həll olur:



Sianidlərin məhlulunda misin həll olması onun kompleks birləşmə əmələ gətirməsi ilə izah edilir:

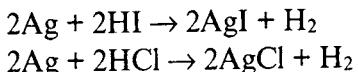


Gümüş isti qatı sulfat və duru nitrat turşusunda həll olur:

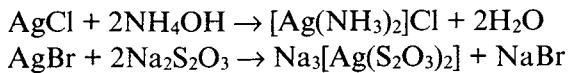


AgNO₃ suda yaxşı həll olur. Ondan gümüşün başqa birləşmələrini almaq olur. Bu duza “lyapis” deyilir. Əlkimyaçılar ona “lapus infernalis” adı vermişlər ki, bu da latınca “cəhənnəm daşı” deməkdir.

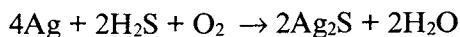
Mis və qızıldan fərqli olaraq, gümüş adı şəraitdə yodid turşusunu, qızdırıldıqda isə xlorid turşusunun qatı məhlullarından hidrogeni çıxarırlı:



Gümüş-xlorid və gümüş-bromid fotoqrafiyada tətbiq edilir. Gümüşün duzlarından AgNO_3 , AgF , AgClO_4 , AgClO_3 suda yaxşı, CH_3COOAg , AgNO_2 və Ag_2SO_4 isə pis həll olur. Suda praktiki olaraq həll olmayan duzlarından AgCl və AgBr ammonyak və tiosulfat məhlullarında həll olur:

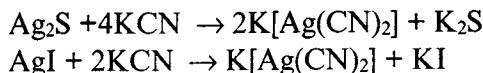


Gümüşü kükürdlə 180°C -də qızdırıldıqda qara rəngli Ag_2S alınr. Gümüş havanın oksigeninin iştirakı ilə hidrogen-sulfidlə də reaksiyaya daxil olur:

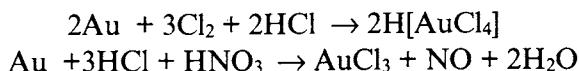


Havada gümüş qabların səthinin tədricən tutqunlaşması bu reaksiyaya əsaslanır.

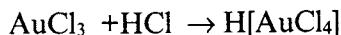
Gümüş-sulfid və gümüş-yodid kalium-sianiddə həll olaraq kompleks birləşmə əmələ gətirir:



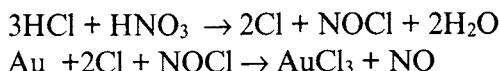
Qızıl xlorla doydurulmuş xlorid turşusunda və zərhəldə həll olur:



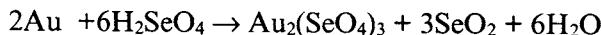
Reaksiya nəticəsində alınan qızıl 3-xlorid xlorid turşusunun artıq miqdarı ilə kompleks birləşmə əmələ gətirir:



Göstərilən reaksiyalarda qızılın oksidləşməsi atomar xlorun təsiri nəticəsində mümkün olur:



Qızıl selenat turşusunun qatı isti məhlulunda da həll olur:



Mis yarımqrupu elementlərinin həll olan duzları zəhərlidir.

Tətbiqi. Mis xalq təsərrüfatının bir çox sahələrində tətbiq edilir. İstehsal olunan misin 40-50%-i elektrotexnikada istifadə olunur. Onun ərintiləri aviasiyada, maşın – və gəmiqayırmada, heykəltaraşlıqda, müxtəlif cihazların və bədii əşyaların hazırlanmasında işlədir. Misin ən mühüm ərintiləri bürünc və tuncdur. Bürüncün tərkibində misdən başqa 40% sink, tuncun tərkibində isə 10% qalay olur. Bürünc tərkibli ərintiləri sadə və xüsusi olmaqla iki qrupa bölgülər. Xüsusi bürünc növünün tərkibinə mis və sinklə yanaşı dəmir, alüminium, qalay və silisium da əlavə edilir. Büründən kondensator və radiatorlar üçün borular, saat mexanizmləri və s. hazırlanır. Tərkibində misin miqdarı çox olan tompak adlı bürünc (90% Cu, 10% Zn) xarici görünüş etibarə qızılı oxşayır və ondan zərgərlikdə istifadə olunur. Mis-nikel ərintiləri elektrotexnikada və konstruksiya materialı kimi tətbiq edilir. Konstruksiya materialı kimi tətbiq olunan melxior adlı ərintini (68% Cu, 30% Ni, 1% Fe, 1% Mn) göstərmək olar. Bundan gəmiqayırmada və energetika sənayesində istifadə olunur. Elektrotexnikada işlədilən mis-nikel ərintilərindən konstantanı (58,5% Cu, 40% Ni, 1,5% Mn) və manqanini (85% Cu, 3 % Ni, 12% Mn) göstərmək olar. Temperatur artdıqda onların elektrikkeçirmə qabiliyyəti demək olar ki, dəyişmir. Bunlardan müqavimət makaraları hazırlanır.

Tərkibinə, mislə yanaşı, daxil olan komponentə (Sn, Al, Si, Be) görə tuncun müxtəlif növü olur. Misin qalayla əmələ gətirdiyi tuncun tətbiqi olduqca qədimdir. Hazırda ən geniş tətbiq edilən alüminium tuncu (90-95% Cu, 5-10% Al, az miqdarda Fe, Mn, Ni) və berillium tuncudur. Alüminium tuncundan xırda pul, berillium tuncundan isə saat mexanizmləri, müxtəlif yaylar və s. hazırlanır. Misin bütün ərintiləri atmosfer korroziyasına qarşı davamlı olur.

Elektrotexnikada bəzi detalların elektrikkeçiriciliyini artırmaq üçün onların səthinə gümüş çəkilir. Ondan lehimləmə işlərində də istifadə olunur.

Gümüş yumşaq olduğu üçün, adətən, onun mislə ərintisindən istifadə edirlər. Bundan laboratoriyyada və məişətdə müxtəlif qab-

qacaqların, tibb alətlərinin hazırlanmasında, habelə zərgərlikdə və stomatologiyada istifadə olunur. Reaktiv təyyarələrdə və kosmik gəmilərdə gümüh-sink akkumulyatorlarından istifadə olunur. Gümüşdən optik cihazlar üçün güzgülər hazırlanır. Gümüşün Ag^+ ionları (təxminən 10^{-6} mol/l) suyu sterilizə edir.

Qızılın əsas hissəsi pul və ziynət əşyalarının hazırlanmasında, stomatologiyada tətbiq edilir. Onun radioaktiv izotoplarından tibbdə istifadə olunur.

3.9. II B qrup elementləri

Sink, kadmium və cıvə dövri sistemin II B qrupunu təşkil edir və bunlar keçid elementləri sayılır. Bu elementlərin hər biri mən-sub olduğu dövrün d-ailəsinin sonuncu elementidir və buna görə də atomlarının xaricdən ikinci təbəqəsinin d-yarimsəviyyəsi tamamlaşmışdır. Bu cəhətdən sink və onun analoqları digər d-elementlərindən fərqlənir, əksinə, böyük dövrlərin p-elementlərinə oxşayır. Sink yarımqrupu elementlərinin atomlarının xarici təbəqəsində 2, ondan əvvəlki təbəqəsində isə 18 elektron yerləşir: $(n-1)s^2p^6d^{10}ns^2$.

Mis yarımqrupu elementlərindən fərqli olaraq, nəzərdən keçirilən elementlərin atomlarının xaricdən ikinci elektron təbəqəsi davamlıdır. Başqa sözlə desək, həmin təbəqənin d^{10} yarimsəviyyəsində yerləşən elektronlar kimyəvi reaksiyalarda iştirak etmir. Odur ki, bu elementlərin valent elektronları xarici təbəqənin s^2 -elektronlarından ibarətdir. Normal vəziyyətdə onların spinləri əks istiqamətdə yerləşir, həyəcanlanmış halda isə təkləşərək +2 oksidləşmə dərəcəsi göstərir: $ns^2 \rightarrow ns^1np^1$.

Sink yarımqrupu elementlərinin bəzi xassələri 3.8-ci cədvəldə verilmişdir.

Sink, kadmium və cıvənin ikivalentli kation əmələ gətirmələrinə baxmayaraq, əsas yarımqrup elementlərinə az oxşayır.

$(n-1)d^{10}$ -elektron konfiqurasiyasının davamlılığını üçüncü ionlaşma enerjisinin qiymətcə çox yüksək olması sübut edir. Bunu belə, sink və onun analoqlarının $(n-1)d^{10}$ -elektronları donor-akseptor reaksiyalarına daxil olur və onların $\text{Me}^{2+}(d^{10})$ ionları kompleks birləşmə əmələ gətirməyə meyl göstərir.

II B qrup elementlərinin bəzi xassələri

Xassələri		Zn	Cd	Hg
Valent elektronları		$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
Nisbi atom kütləsi		65,37	112,40	200,59
Atom radiusu, nm		0,139	0,156	0,160
İon radiusu, nm, E^{+2}		0,083	0,099	0,112
İonlaşma enerjisi, eV	I_1	9,39	8,99	10,43
	I_2	17,96	16,90	18,75
	I_3	39,70	37,47	32,43
Sixlığı, q/sm^3		7,1	8,7	13,55
Ərimə temperaturu, $^{\circ}\text{C}$		419	321	-39
Qaynama temperaturu, $^{\circ}\text{C}$		907	767	357

Civənin $6s^2$ -elektron cütünün davamlılığı onu sink və kadriumdan xassə etibarilə fərqləndirir. Məsələn, civənin əksər birləşmələri davamsızdır. Bundan başqa, bəzi birləşmələrdə ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, Hg_2Cl_2) civə atomları öz aralarında kovalent rabitə ilə birləşir və bu halda da $6s^2$ konfiqurasiya yaranır. Bu tip birləşmələrdəki Hg^{2+} ionunda civə +1 oksidləşmə dərəcəsi göstərir: $[-\text{Hg}^{+1} - \text{Hg}^{+1}]^{2+}$.

Sinkin sərbəst halda alınması tarixi dəqiq məlum deyidir. Lakin məlumdur ki, Hindistanda hələ eramızdan əvvəl V əsrдə sink istehsal edilirdi. Eramızdan əvvəl 60-20-ci illərdə Roma tarixçisi Strabon tutiya (qəlp gümüş) adı altında metallik sinkin alınması haqqında yazırıdı. Dəqiq məlumatlara görə sinkin mislə əmələ gətirdiyi bürunc adlı ərintisi insanlara sinkin özündən xeyli əvvəl məlum olmuşdur. Bu faktı Fələstində aparılan qazıntılar zamanı tapılan bürunc əşyaların eramızdan əvvəl təxminən 1500-cü ilə aid olduğu sübut edir. Elementə verilən sink adının əmələ gəlməsi də dəqiq deyil. Onu latınca «zincum» adı «ağ çəng» (kif) deməkdir. Bəzi tarixçilərin fikrincə elementin adı «gözdə ağ ləkə»

mənasını verən qədim alman dilində işlədilən «sinko» sözü ilə bağlıdır. Elementin sink adlandırılması XX əsrin 20-ci illərində qəbul edilmişdir.

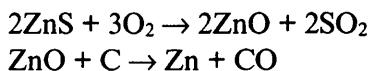
Sink ilk dəfə 1746-ci ildə İngiltərədə kalamini ($Zn_2SiO_4 \cdot H_2O \cdot ZnCO_3$) ağac kömürü ilə qızdırmaqla alınmışdır.

Kadmiumu alman kimyaçısı F.Ştromeyer 1817-ci ildə keşf etmişdir. Elementə verilən kadmium adı yunanca filiz mənasını verən «kadmes» sözdündən götürülmüşdür.

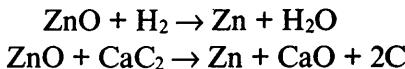
Civə insanlara eramızdan bir neçə əsr əvvəl məlum olmuşdur. Onun latinca adı «hidrargirum» maye gümüş mənasını verən «hidrargiros» sözdündən əmələ gəlmişdir. Əlkimyaçılar onu mərgümüş adlandırmışlar, kimyəvi işaretisi Berselius tərəfindən verilmişdir.

Təbiətdə tapılması. Sink və kadmium təbiətdə yalnız birləşmələr, civə isə həm sərbəst, həm də birləşmələr şəklində tapılır. Yer qabığının kütlə ilə sink $2,0 \cdot 10^{-2}$ %-ni, kadmium $1,3 \cdot 10^{-5}$ %-ni, civə isə $8,3 \cdot 10^{-6}$ %-ni təşkil edir. Təbii sink altı, kadmium səkkiz, civə isə yeddi izotopun qarışığından ibarətdir. Onların çoxlu miqdarda radioaktiv izotoplari da alınmışdır. Sink təbiətdə sfalerit ZnS , smitsonit $ZnCO_3$, vilemit Zn_2SiO_4 , sinkit ZnO , hanit $Zn[Al_2O_4]$, kadmium-qrenokit CdS , monteponit CdO , otavit $CdCO_3$, civə isə kinovar HgS , montroidit HgO və s. mineralalar şəklində tapılır.

Alınması. Sinki almaq üçün sfaleriti yandırıb, əmələ gələn sink-oksidi $1200-1300^{\circ}C$ -də kömürlə reduksiya edirlər:

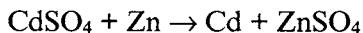


Reduksiyaedici olaraq hidrogen və kalsium-karbiddən də istifadə olunur:



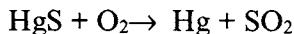
Sinklə zəngin olmayan filizlərdən sink hidrometalluriya üsulu ilə alınır. Bu halda filiz əvvəlcə yandırılır, sonra isə ona durulmuş sulfat turşusu ilə təsir edilir. Alınan sink-sulfatdan elektroliz vasitəsilə sink istehsal edilir.

Kadmium təbiətdə sinklə birlikdə rast gəldiyindən $ZnSO_4$ məhlulunda $CdSO_4$ da olur. Məhlula metal sinklə təsir etdikdə kadmium reduksiya olunur:

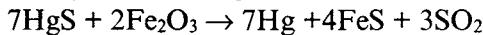
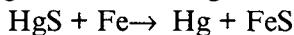


Kadmiumu kadmium-sulfat məhlulunun elektrolizindən də alırlar.

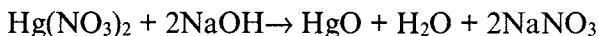
Civənin kinovardan alınması zamanı əmələ gələn HgO temperaturun təsirilə parçalandığı üçün proses bir mərhələdə gedir:



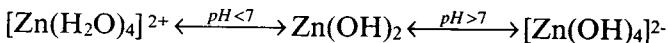
Civə aşağıdakı reaksiyalar əsasında da alınır:



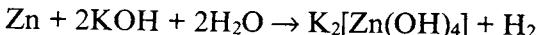
Xassələri. Sink, kadmium və civə gümüşü-ağ, yumşaq metallardır. Nəm havada onların səthi qoruyucu oksid təbəqəsi ilə örtülür. Sink və kadmiumdan fərqli olaraq civənin ərimə temperaturu və elektrikkeçiriciliyi kiçikdir. Civə 4,12 K temperaturda ifrat keçiriciliyə malikdir və bu hadisə ilk dəfə 1911-ci ildə Hollandiya fiziki Heyke Kamerlinq – Onnes tərəfindən kəşf edilmişdir. IIB qrup elementlərini qızdırıldıqda oksigenlə birləşir və ZnO (ağ), CdO (qara) və HgO (qırmızı) tərkibli oksidlər alınır. $\text{ZnO} - \text{CdO} - \text{HgO}$ sırasında oksidlərin termodinamik davamlılığı tədricən azalır (ΔG_{298}^0 uyğun olaraq 318 kC/mol, 226 kC/mol və 58,5 kC/mol-dur). Göstərilən oksidlər suda həll olmur. Onlara uyğun gələn hidroksidlər dolayı yolla alınır. Hidroksidlərinin davamlılığı $\text{Zn(OH)}_2 - \text{Cd(OH)}_2 - \text{Hg(OH)}_2$ sırasında kəskin azalır. Hg(OH)_2 əmələ gələn kimi HgO və suya parçalanır:



Sinkin oksid və hidroksidi amfoter birləşmələrdir, turşu və qələvilərdə həll olur. Zn(OH)_2 qələvi məhlullarında həll olduqda hidroksosinkatlar, məsələn, $\text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4]$, $\text{Ba}_2[\text{Zn(OH)}_6]$, qələvilərlə əritdikdə isə sinkatlar, məsələn, Na_2ZnO_2 əmələ gelir. Sink-hidroksidin amfoter xassəsini aşağıdakı sxemlə göstərmək olar:



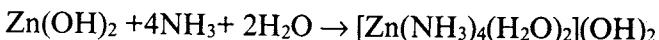
Sink amfoter xassəli metal kimi, qələvilərin qatı məhlullarında həll olduqda da hidroksobirləşmələr alınır:



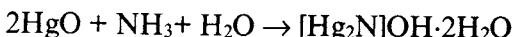
Kadmium-hidroksid turşu xassəsi zəif olan amfoter birləşmədir. O, ancaq qələvilərin qatı məhlullarında həll olaraq hidrok-sokadmiatlar əmələ gətirir:



Sink və kadmiumun hidroksidlərinin ammonyakın suda məhlulunda həll olmasına səbəb onların kompleks birləşmə əmələ gətirməsidir:

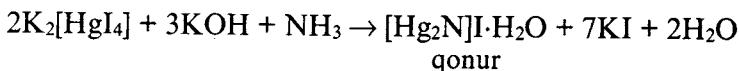


Civə 2-oksid ammonyakla sarı rəngli, suda az həll olan birləşmə (Millon əsası) əmələ gətirir:

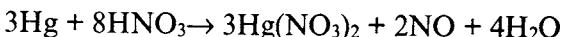


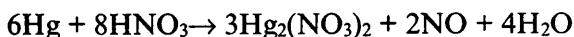
$[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ ionuna dörd hidrogeni iki civə atomu ilə əvəz olunmuş $[\text{NH}_4]^+$ ion kimi baxmaq olar.

Analitik kimyada ammonyakı vəsfî təyin etmək üçün kalium tetrayodo (II)-merkuratın qələvi məhlulundan (Nesler reaktiv) istifadə edirlər:

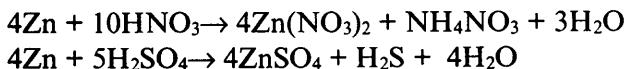


Metalların gərginlik sırasında sink və kadmium hidrogendən solda, civə isə sağda yerləşir. Odur ki, sink və kadmium turşularından hidrogeni çıxarır, civə isə ancaq oksidləşdirici turşularda həll olur. Turşu artıq miqdarda götürüldükdə Hg^{2+} ionu, az miqdarda götürüldükdə isə Hg_2^{2+} ionu əmələ gelir:





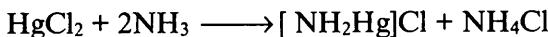
Sink və kadmium oksidləşdirici turşularda asan həll olur. Sinkə çox durulaşdırılmış nitrat turşusu ilə təsir etdikdə azot ammonium ionuna qədər, qatı sulfat turşusu ilə təsir etdikdə isə kükürd hidrogen-sulfidə qədər reduksiya olunur:



Sink və onun analoqlarını halogenlərlə qızdırıldıqda müvafiq duzlar alınır. Sinkin halogenidləri (ZnF_2 –dən başqa) suda yaxşı həll olur. Civə 2-xlorid (süleymani) suda yaxşı, civə 1-xlorid (kalomel) isə praktiki olaraq həll olmur. Sink və kadmiumun halogenidləri ammonyakın suda məhlulu ilə ammiyatlar $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]\text{hal}_2$ əmələ gətirir. Civə 2-xlorid ilə bu reaksiya fərqli gedir. Məhlulda ammonium-xlorid iştirak etdikdə civə 2-xlorid ammonyakla suda həll olmayan kompleks birləşmə əmələ gətirir:



Reaksiyada NH_4Cl iştirak etmədikdə isə suda həll olmayan amid törəməsi alınır:



Civə 2-xloridin durulaşdırılmış məhlulu hidroliz nəticəsində turşu xassəli olur:



Sink yarımqrupu elementlərinin sulfidləri onların kükürdlə qarşılıqlı təsirindən, yaxud suda həll olan duzlarına H_2S ilə təsir etməklə alınır (Hg kükürd ilə adı şəraitdə birləşir). Bunlardan ZnS ağ, CdS alınma şəraitində asılı olaraq açıq-sarı, yaxud parlaq kərpici rəngli, HgS isə qara rənglidir. ZnS duru turşularda, CdS qatı turşularda, HgS isə yalnız oksidləşdirici turşularda, məsələn, zərhəldə qızdırıldıqda həll olur:



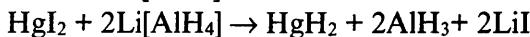
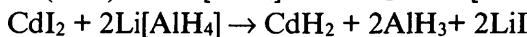
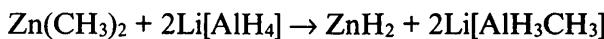
HgS qələvi metalların sulfidləri ilə kompleks birləşmə əmələ gətirir:



Nitridlərindən Zn_3N_2 bilavasitə, qalanları isə dolayı yolla alınır. Hg_3N_2 partlayıcı maddədir.

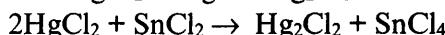
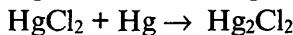
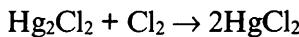
Fosfidlərindən Zn_3P_2 və Cd_3P_2 elementlərindən sintez etməklə, Hg_3P_2 isə dolayı yolla alınır. Civə bir çox metallarla intermetallik birləşmələr (amalqama), məsələn, KHg , KHg_2 , KHg_3 , K_2Hg , KHg_9 , Hg_3Au_2 , HgAu_3 və s. əmələ gətirir. Fəal metallarla əmələ gələn amalqamalar reduksiyaedici xassə daşıyır.

Nəzərdən keçirilən elementlər ZnH_2 , $(\text{CdH}_2)_x$ və HgH_2 tərkibli, dolayı yolla alınan hidridlər əmələ gətirir:

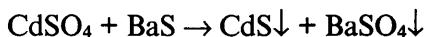


Göstərilən hidridlər qeyri-sabitdir və asanlıqla elementlərinə parçalanır.

Civənin birvalentli birləşmələri reduksiyaedici, ikivalentli birləşmələri isə oksidləşdirici xassə göstərir:



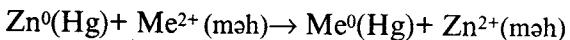
Sink, kadmium və xüsusilə civənin suda həll olan birləşmələri zəhərli maddələrdir. Onlardan $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ və litapon ($\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$) boyaq maddəsi kimi işlədirilir. ZnCl_2 ağacı çürüməkdən qorumaq üçün və üzvi sintezdə tətbiq edilir. Kadmiumun birləşmələrindən kadmopon ($\text{CdS} + \text{BaSO}_4$), sinkkadmopon ($\text{ZnS} + \text{CdS} + \text{BaSO}_4$), CdSe , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ və s. boyaq maddəsi kimi istifadə olunur. Kadkoponun alınma reaksiyası zamanı əmələ gələn maddələrin hər ikisi eyni zamanda çökür:



$HgCl_2$ qalvanoplastikada, dəri aşılamada, parçaların rənglənməsində, Hg_2Cl_2 təbabətdə, $HgSO_4$ üzvi sintezdə işlədirilir. Civənin $HgHAsO_4$ birləşməsi əsasında hazırlanan boyan ilə gəmilərin sualtı hissələrini rənglədikdə onların üzərində balıqqlağı adlı dəniz canlıları toplanır.

Tətbiqi. Metalları korroziyadan qorumaq üçün onların sətinin sink və ya kadmium təbəqəsi çekilir. Sinkin əsas hissəsi ərinti şəklində tətbiq edilir. Onun ərintilərindən bürüncü (40% Zn, 60% Cu), tompakı (10% Zn, 90% Cu), neyzelberqi (20% Zn, 65% Cu, 15%Ni) və başqalarını göstərmək olar. Kadmium atom reaktorlarında neytronların udulmasında, asan əriyən ərintilərin istehsalında (məsələn, 70°C-də əriyən Vud ərintisi 12,5% Cd, 50% Bi, 25% Pb və 12,5% Sn ibarətdir), qələvi akkumulyatorlarda və s. məqsədlər üçün tətbiq edilir. Civə termometr və barometrlərdə, vakuüm nasoslarında, natrium-hidroksid və xlorun elektroliz üsulu ilə alınması prosesində katod kimi, habelə düzləndiricilərin və gündüz işığı verən lampaların hazırlanmasında istifadə olunur.

Amalqama metallurgiyası metalların təmizlənməsi, ayrılması və müxtəlif ərintilərin alınması ilə məşğul olur. Sənaye miqyasında bu üsulla Cd, Tl, Ga, İn, Pb, Zn, Sb və s. metalları alırlar. Amalqama proseslərinin müxtəlif variantları məlumdur. Məsələn, hidrometallurgiya üsulu ilə filizlərdən alınan metalların (Cd, Zn, Ag, Cu və s.) sink amalqaması ilə məhluldan ayrılması aşağıdakı sxemə əsaslanır:

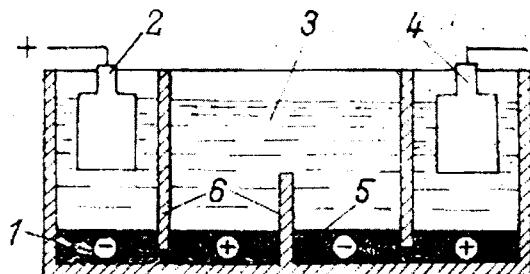


Ayrılan metal civədə həll olmadıqda məhlulu filtrdən keçirməklə, yaxud civəni qovmaqla, ya da elektrokimyəvi üsulla onu ayırmək olar (sonuncu halda amalqama anod rolunu oynayır).

Metalları, məsələn, indiumu daha təmiz almaq üçün bir neçə bipolar amalqama elektrodundan istifadə olunur. Həmin elektrodlar elektroliz vannalarının ayrı-ayrı bölmələrində yerləşdirilir (şəkil 3.1.).

Bölmədən bölməyə keçdikdə In civədə həll olaraq yenidən In^{3+} ionları şəklində su məhluluna keçir və beləliklə, kənar qarışqlardan təmizlənir. Prosesin sonunda metalin tərkibində qalan cüzi miqdarda civəni vakuümda qovmaqla 99,99% təmiz In alırlar. Amalqama metodu ilə komponentlərindən əritməklə alınması çətin olan yüksək temperatura qarşı davamlı ərintilər alırlar. Bu məq-

sədlə müvafiq metalların amalqaması qarışdırılır və sonra Hg və kuumda qovulur.



Şəkil 3.1. Amalqama üsulu ilə indiumun təmizlənməsi üçün istifadə olunan elektroliz vannasının sxemi:
1-vannanın korpusu, 2 -təmizlənməmiş indium anodu,
3- $InCl_3$ məhlulu, 4- katod (titан), 5 – indium amalqaması,
6 – arakəsmə

IV FƏSİL. f-ELEMENTLƏR

Dövri sistemdə 28 f-elementi vardır. Bunlardan sıra nömrəsi 58-dən 71-ə qədər olan 14 element VI dövrə lantanla birlikdə yerləşir və kimyəvi xassələrinə görə lantana oxşadıqlarından onlara *lantanoidlər* deyilir. Eyni səbəbə görə VII dövrə aktiniumla birlikdə yerləşən və sıra nömrəsi 90-dan 103-ə qədər olan 14 element *aktinoidlər* adlanır.

Lantanoid və aktinoidlərin sıra nömrəsi artdıqca növbəti elektron atomun axırdan üçüncü elektron təbəqəsinin f-yarımsəviyyəsinə daxil olur və buna görə də onlara f-elementləri deyilir. Bu cəhətdən qadolinium və lütesium müstəsnalıq təşkil edir. Onların 4f –yarımsəviyyəsində uyğun olaraq 7 və 14 elektron yerləşir. Səviyyənin belə konfiqurasiyası (d^5 və d^{10} səviyyələri kimi) davamlı olduğundan növbəti elektron atomun d-yarımsəviyyəsinə daxil olur.

f-Yarımsəviyyəsinin elektron tutumunun 14-ə bərabər olması ilə əlaqədar olaraq lantanoid və aktinoidləri təşkil edən elementlərin sayı da 14-dür. 4f-yarımsəviyyəsinə elektronların daxil olması xarakterindən asılı olaraq lantanoidləri, hərəsində 7 element olmaqla, 2 yarımailəyə bölgülər. Bunlardan Ce – Gd sırasında yerləşən elementlər serium yarımailəsini, Tb – Lu sırasındaki elementlər isə terbium yarımailəsini təşkil edir. Hund qaydasına görə serium elementləri atomunun 4 f-yarımsəviyyəsinə bir elektron, terbium elementləri atomunun həmin yarımsəviyyəsinə isə ikinci elektron da daxil olur.

Serium yarımailəsi	Ce 4f ²	Pr 4f ³	Nd 4f ⁴	Pm 4f ⁵	Sm 4f ⁶	Eu 4f ⁷	Gd 4f ⁷ 5d ¹
Terbium yarımailəsi	Tb 4f ⁷⁺²	Dy 4f ⁷⁺³	Ho 4f ⁷⁺⁴	Er 4f ⁷⁺⁵	Tm 4f ⁷⁺⁶	Yb 4f ⁷⁺⁷	Lu ¹⁴ 5d ¹

Davamlı f⁷ və f¹⁴ konfiqurasiyalarından sonrakı elektron qadolinium və lyutesiumda (lantanda olduğu kimi) 5d vəziyyətin-dədir.

4.1. Lantanoidlər

Lantanoidlər ailəsini serum Ce, prazeodium Pr, neodium Nd, prometium Pm, samarium Sm, yevropium Eu, qadolinium Gd, terbium Tb, disprozium Dy, holmium Ho, erbium Er, tulium Tm, itterbium Yb və lyutesium Lu f-elementləri təşkil edir. Lantanoidlərin atomlarının elektron konfiqurasiyası və bəzi xassələri 4.1-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi, lantanoidlərin atomlarının xarici təbəqəsində 2 elektron ($6s^2$) yerləşir. Onların hər birinin atomunun axırdan ikinci elektron təbəqəsində, əslində lantanda olduğu kimi bir d-elektron olmalı idi. Lakin bu hal yalnız qadolinium və lyutesiumda müşahidə edilir. Digər lantanoidlərin atomlarında isə həmin d-elektron «uçuруm» nəticəsində 5d-yarımsəviyyədən 4f-yarımsəviyyəsinə keçmişdir.

Lantanoidlərin cüzi həyəcanlandırılması nəticəsində 4f-elektronlarından biri (bəzən də ikisi) 5d-yarımsəviyyəsinə keçir. Qalan 4f-elektroları isə $5s^2$ - və $5p^6$ -elektronlar tərəfindən ekranlaşdırığı üçün lantanoidlərin kimyəvi xassələrinə az təsir göstərir. Buna görə də lantanoidlər çox oxşardır. Beləliklə, lantanoidlərin xassələri, əsas etibarilə 5d 1 6s 2 -elektronlarla xarakterizə olunur və onlar əksər birləşmələrdə +3 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Onlardan samarin, yevropium, tulium və itterbiumun ikivalentli, serum, prazeodium, terbium və disproziumun isə dördvalentli birləşmələri də məlumdur.

Təbiətdə tapılması. Lantanoidlər birlikdə yer qabığının kütlə ilə 0,016%-ni təşkil edir. Onlardan bəziləri kütlə miqdarlarına görə yod, stibium, qurğunun, qızıl və s. elementlərdən çoxdur. Lakin təbiətdə olduqca səpələnmiş halda olur. Prometiumdan başqa, bütün lantanoidlərin davamlı və səni yolla alınmış radioaktiv izotopları məlumdur. Tərkibində lantanoid olan mineralların sayı 250-dən çoxdur. Bunlardan sənaye əhəmiyyəti olan monosit EPO_4 , bastnezit $EFCO_3$, lanxanit $E_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, loparit $(Na, Ca, E)_2(Ti, Nb, Ta)_2O_6$ və başqalarıdır.

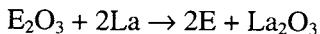
Alınması. Lantanoidlərin kimyəvi xassələrinin oxşarlığı onların bir-birindən ayrılmasını çətinləşdirir. Hazırda onları ion-mübadilə qatranlarının köməyi ilə və ya birləşmələrini üzvi həllədicilərlə ekstraksiya etməklə ayıırlar.

Cədvəl 4.1

Lantanoidlərin elektron konfiqurasiyası və bəzi xassələri

Elementin adı	Kimyavi işarəsi	Sıra nöm	Elektron konfiqurasiyası					Atom radiusu, nm	Ion radiusu, E ⁻³ nm	İonlaşma enerjisi, eV	Sıxlığı, q/sm ³	Örümə temperaturu, °C	Qaynana temperaturu, °C	
			4f	5s	5p	5d	6s							
Serium yarımmailəsi	Lantan	La	57	-	2	6	1	2	0,188	0,104	5,61	6,12	920	3470
	Serium	Ce	58	2	2	6	-	2	0,182	0,102	6,91	6,77	798	3470
	Prazeodium	Pr	59	3	2	6	-	2	0,183	0,100	6,76	6,77	931	3017
	Neodium	Nd	60	4	2	6	-	2	0,182	0,099	6,61	7,01	1018	3210
	Protactinium	Pm	61	5	2	6	-	2	-	0,098	-	-	1042	-
	Samarium	Sm	62	6	2	6	-	2	0,180	0,097	5,60	7,54	1072	1670
	Yevropium	Eu	63	7	2	6	-	2	0,204	0,097	5,67	5,24	822	1430
Terbiyum yarımmailəsi	Qadolinium	Gd	64	7	2	6	1	2	0,180	0,094	6,12	7,89	1311	2830
	Terbiyum	Tb	65	9	2	6	-	2	0,178	0,089	6,74	8,25	1360	2480
	Disprozium	Dy	66	10	2	6	-	2	0,177	0,088	6,82	8,56	1409	2330
	Holmiyum	Ho	67	11	2	6	-	2	0,178	0,086	-	8,78	1470	2380
	Erbium	Er	68	12	2	6	-	2	0,176	0,085	6,08	9,06	1522	2390
	Tulium	Tm	69	13	2	6	-	2	0,175	0,085	6,14	9,32	1545	1720
	İtterbiyum	Yb	70	14	2	6	-	2	0,194	0,081	6,20	6,95	824	1320
Lyutesium	Lu	71	14	2	6	1	2	0,175	0,080	6,15	9,95	1656	2680	

Lantanoidləri sərbəst halda almaq üçün flüorid və ya xloridlərini fəal metallarla (Ca, Mg) arqon mühitində reduksiya edirlər. Ağır lantanoidlərin (La – Gd) alınmasında onların EF_3 , yüngül lantanoidlərin alınmasında isə ECl_3 birləşmələrindən istifadə olunur. Lakin bu üsulla Sm, Eu, Yb lantanoidləri alıqdə onların aşağı valentli birləşmələri əmələ gəlir. Buna görə onların üçvalentli oksidlərini lantanla reduksiya edirlər:



Lantanoidləri təmiz halda almaq üçün xloridlərini qələvi metalların xloridləri ilə birlikdə əridərək elektroliz edirlər.

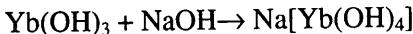
Xassələri. Lantanoidlər gümüşü-ağ, plastik və ağır metallardır. Sıra nömrəsi artdıqca evropiumun və itterbiumun atom radiusu keşkin surətdə böyüyür, qalan lantanoidlərin atom radiusu isə tədricən kiçilir. Bu hadisə ilk dəfə 1924-cü ildə Norveç alimi V.M.Holdşmidt tərəfindən müşahidə edilmiş və lantanoid sıxlaması adlandırılmışdır.

Lantanoidlərin elektrikkeçirmə qabiliyyəti civənin elektrikkeçirməsi kimidir. Onlardan qadolinium, disprozium və holmium ferromaqnit, qalanları isə paramaqnit xassəli metallardır.

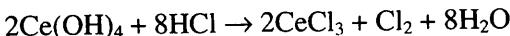
Lantanoidlər qələvi və qələvi-torpaq metallarından sonra ən fəal metallardır. Lantanoid sıxlaması ilə əlaqədar olaraq onların fəallığı seriumdan lyutesiuma keçdikcə azalır. $200-400^{\circ}\text{C}$ -də qızdırıqdə lantanoidlər öz-özünə yanır və nəticədə onların oksid və nitridlərinin qarışığı əmələ gəlir. Serium narın halda adı şəraitdə belə alışır. Nəm havada qaldıqda lantanoidlərin səthi tutqunlaşır. Oksidlərini təmiz halda onların nitrat, karbonat və oksalatlarının termiki parçalanmasından almaq olar.

Yüksək temperaturda bəzi lantanoidlərin dördvalentli oksidləri alınır: CeO_2 , PrO_2 , TbO_2 . Lantanoidlərin oksidləri 2000°C -dən yüksək temperaturda əriyən maddələrdir, su ilə muvafiq hidroksidlər əmələ gətirir, hidroksidləri suda həll olmur, oksid və hidroksidləri əsasi xassəli birləşmələrdir və turşularda (HF və H_3PO_4 turşularından başqa) həll olur.

Lantanoidlərin hidroksidlərinin əsası xassəsi seriumdan lyutesiuma getdikcə zəifləyir. İtterbium və lyutesiumun hidroksidləri amfoter xassə daşıyır və qələvilərin məhlulları ilə hidrokso-kompleks birləşmələr əmələ gətirir:



Serium 4-hidroksid turş mühitdə oksidləşdirici xassə göstər-
diyindən dördivalentli birləşmələri alınır:



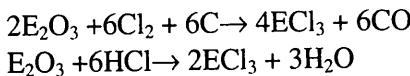
Odur ki, serumun dördivalentli birləşmələri azdır və onlardan CeF_4 , $\text{Ce(ClO}_4)_4$, $\text{Ce(SO}_4)_2$ və başqaları yalnız qələvi mühitdə davamlıdır. Prazeodium və terbiumun dördivalentli birləşmələri də oksidləşdirici xassə daşıyr.

Gərginlik sırasında lantanoidlər hidrogendən qabaqda yerləşir və onların elektrod potensiallarının qiyməti $2,4 \text{ V} \div 2,1 \text{ V}$ arasında dəyişir. Duru HCl , HNO_3 və H_2SO_4 turşularında həll olur. Onların flüorid və fosfat duzları suda və həmin turşularda həll olmur. Lantanoidlərə qaynar su ilə təsir etdikdə hidrogen ayrılır.

Lantanoidlər hidrogenlə EH_2 və EH_3 tərkibli hidridlər əmələ gətirir və onlar $300\text{-}400^\circ\text{C}$ -də elementlərindən sintez edilir. Hidridlərinin d-elementlərin hidridləri ilə oxşarlığı yoxdur və onlar qələvi-torpaq metalların hidridlərini xatırladır, duzabənzər və kim-yəvi cəhətdən fəal maddələrdir, su, oksigen, halogenlərlə reaksiya-ya daxil olur.

Lantnoidlərin $+2$ oksidləşmə dərəcəsi yevropium üçün daha xarakterikdir. Onun, eləcə də samarium və itterbiumun müvafiq birləşmələri kalsium yarımqrupu elementlərinin birləşmələrinə dəha yaxındır. Məsələn, EO və E(OH)_2 birləşmələri əsasi xassə daşıyır, sulfatları isə BaSO_4 kimi suda həll olmur. Lantanoidlərin iki-valentli birləşmələri reduksiyaedici xassə daşıyr.

Qızdırıldıqda lantanoidlər halogenlərlə, kükürd, karbon, azot və fosforla birləşir. Xloridləri dolayı yolla da alınır:



Lantanoidlərin xloridləri ECl_3 , nitratları $\text{E(NO}_3)_3$, sulfatları $\text{E}_2(\text{SO}_4)_3$, perxloratları $\text{E(ClO}_4)_3$ suda yaxşı, flüoridləri EF_3 , karbonatları $\text{E}_2(\text{CO}_3)_3$, fosfatları EPO_4 isə çətin həll olur.

Tətbiqi. Hazırda lantanoidlər sənaye miqyasında istehsal olunur və texnikada geniş tətbiq edilir. Az miqdarda çuqunun,

odadavamlı və paslanmayan polad növlərinin keyfiyyətini artırır. Maqnezium və alüminium tərkibli ərintilərə lantanoidlər möhkəmlik verir. Bunlardan aviasiya və raket texnikasında istifadə olunur. Poladı kükürddən təmizləmək üçün ona az miqdarda serum əlavə edilir. Tərkibində 6% serum olan poladdan cərrahiyə alətləri hazırlanır.

Dəmir, lantan və serumdan ibarət ərintidən alışqanlarda istifadə olunur (Ce 50%, La 40%, Fe 7%, başqa lantanoidlər 3%). Lantanoidlər və onların birləşmələri üzvi və qeyri-üzvi sintezdə katalizator kimi tətbiq edilir. Tulium-170 izotopun rentgen şüalarına olduqca yaxın olan γ -şüələr buraxlığı müəyyən edilmiş və bundan rentgen qurğularında istifadə olunur.

Şüşəyə niodium 3-oksid parlaq qırmızı, prozeodium 3-oksid isə yaşıl rəng verir. Tərkibində lantanoid olan şüşə astronomik və spektroskopik cihazlarda tətbiq edilir. Serum tərkibli şüşə radioaktiv şüaların təsirindən tutqunlaşdırılmış və ondan atom texnikasında istifadə olunur.

4.2. Aktinoidlər

Aktinoidlər ailəsini torium Th, protaktinium Pa, uran U, neptuniwm Np, plutonium Pu, amerisium Am, kürium Cm, berklium Bk, kalifornium Cf, eynşteynium Es, fermium Fm, mendelevium Md, nobelium No və lourensium Lr f-elementləri təşkil edir.

Aktinoidlərin elektron konfiqurasiyası və bəzi xassələri 4.2-ci cədvəldə verilmişdir.

Aktinoidləri yüngül və ağır olmaqla iki qrupa bölgülər. Bunlardan Th – Cm sırasında yerləşən yüngül elementlər torium yarımailəsini, qalan nümayəndələri isə berklium yarımailəsini təşkil edir.

Urandan sonra gələn aktinoidlərə «transuran» (urandan sonrakı) elementlər deyilir. Neptuniwmla başlanan bu elementlər 1940-1961-ci illər arasında kəşf edilmişdir. Onlar bəzi radioaktiv elementlərin parçalanması nəticəsində, yaxud nüvə reaksiyaları əsasında sünü yolla alınır.

Cədvəl 4.2

Aktinoidlərin elektron konfiqurasiyası və bəzi xassələri

Elementin adı	Kimyavi işarəsi	Sıra nömrəsi	Elektron konfiqurasiyası	Atom radiüsü, nm	İon radiusu E^{1+} , nm	Sıxlığı, g/sm ³	Ərimə temperaturu, °C	Qaynamaya temparaturu, °C
Aktinium	Ac	89	$6d^1 7s^2$	0,203	0,111	10,1	1050	3300
Torium	Th	90	$6d^2 7s^2$	0,180	0,108	11,7	1750	4200
Protaktinium	Pa	91	$5f^6 6d^1 7s^2$ və ya $5f^1 6d^2 7s^2$	0,162	0,105	15,4	1575	4300
Uran	U	92	$5f^3 6d^1 7s^2$	0,153	0,103	19,0	1133	3800
Neptunium	Np	93	$5f^5 7s^2$	0,150	0,101	20,4	637	3900
Plutonium	Pu	94	$5f^6 7s^2$	0,162	0,100	19,7	640	3235
Amerisium	Am	95	$5f^7 7s^2$	-	0,099	11,9	1200	2600
Kürium	Cm	96	$5f^7 6d^1 7s^2$	-	0,098	13,5	1340	-
Berklium	Bk	97	$5f^8 6d^1 7s^2$ və ya $5f^9 7s^2$	-	-	-	-	-
Kalifornium	Cf	98	$5f^{10} 7s^2$	-	-	-	-	-
Eynşteynium	Es	99	$5f^{11} 7s^2$	-	-	-	-	-
Fermium	Fm	100	$5f^{12} 7s^2$	-	-	-	-	-
Mendelevium	Md	101	$5f^{13} 7s^2$	-	-	-	-	-
Nobelium	No	102	$5f^{14} 7s^2$	-	-	-	-	-
Lourensium	Lr	103	$5f^{14}$ $6d^1 7s^2$	-	-	-	-	-

Spektroskopik tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, ağır element atomlarının $5f$ -, $6d$ - və $7s$ - yarımsəviyyələrinin enerjisi bir-birinə olduqca yaxındır. Odur ki, bu səviyyələrin elektron konfiqurasiyasını dəqiq ifadə etmək çətinlik törədir. Məsələn, protaktinium atomunun normal vəziyyəti $[Pa]5f^2\ 6d^1\ 7s^2$ elektron formulu ilə göstərilə bilər. Lakin bu $6d^3 7s^2$, $5f^1\ 6d^2\ 7s^2$ və ya $5f^3\ 7s^2$ hallarına o qədər yaxındır ki, bunlardan hansının daha düzgün olduğunu müəyyən etmək çətindər. Odur ki, bəzi aktinoidlər üçün

şərti olaraq iki müxtəlif elektron konfiqurasiyası qəbul edilir. 5f – və 6d –yarımsəviyyələrinin yaxınlığı ilə əlaqədar olaraq torium yarımaileş elementləri özlərini f-, həm də d-elementləri kimi aparır və birləşmələrdə müxtəlif oksidləşmə dərəcəsi göstərir:

Th	Pa	U	Nb	Pu	Am	Cm
+4	+4	+6	+7	+7	+6	+4
Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
+4	+3	+3	+3	+3	+3	+3

Berklium yarımaileş elementlərinin atomlarında 5f-orbitalları, lantanoidlərdə olduğu kimi, elektronla tədricən və qanuna uyğun şəkildə tamamlandıığı üçün, elektronların $6d \rightarrow 5f$ keçidi çətinləşir. Odur ki, bu elementlər kimyəvi xassə etibarilə lantanoidlərə daha çox oxşayır və birləşmələrdə əsasən +3 oksidləşmə dərəcəsi göstərir (berklium və kaliforniumun az xarakterik dörd-valentli birləşmələri məlumdur).

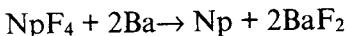
Aktinoidlərin hamısı radioaktiv elementlərdir. Bunlardan birinci 7 elementin yarımparçalanma dövrü böyük və onları nisbətən çox miqdarda almaq mümkünür. Odur ki, onların xassələri də digər aktinoidlərə nisbətən daha ətraflı öyrənilmişdir. Aktinoidlər lantanoidlərə nisbətən fəal metallardır.

Təbiətdə tapılması. Torium və uran səpələnmiş, protaktinium isə nadir elementlər sırasına daxildir. Yer qabığının kütlə ilə torium $8 \cdot 10^{-4}$ %-ni, uran $4 \cdot 10^{-4}$ %-ni, protaktinium isə $8 \cdot 10^{-12}$ %-ni təşkil edir.

Bu elementlərin təbiətdə tapılmasına səbəb onların bəzi izotoplarının yarımparçalanma dövrünün böyük olmasınadır. Onların yarımparçalanma dövrü uyğun olaraq $1,39 \cdot 10^{10}$, $4,5 \cdot 10^9$ və 24360 ildir. Qalan aktinoidlər təbiətdə tapılmır (cüzi miqdarda neptinium və plutoniumdan başqa).

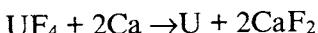
Təbiətdə torium torit ThSiO_4 , uran isə dörd – və altivalentli uran oksidlərinin qarışığından ibarət olan nasturan mineralı $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$ şəklində rast gəlir. Protaktinium uranla birlikdə tapılır.

Alınması. Torium və uran kompleks flüoridlərinin (adətən, KThF_5 , KUF_5) elektrolizindən, neptinium, plutonium, amerisium, kürium isə onların flüoridlərinin barium və ya natrium buxarları ilə reduksiyasından alınır (bu üsulla toriumu da almaq olar):



Protaktiniumu almaq üçün xloridlərini termiki parçalayırlar:
$$2\text{PaCl}_5 \rightarrow 2\text{Pa} + 5\text{Cl}_2$$

Metallotermiya üsulundan uranın alınmasında da istifadə olunur və bu məqsədlə uran 4-flüorid kalsiumla reduksiya edilir:



Proses içərisi flüoridlə (CaF_2) döşənmiş polad sobalarda təsir-siz qaz mühitində və ya vakuumda aparılır. Eyni qayda ilə torium da istehsal olunur. Berklium və ondan sonrakı aktinoidlərin sintezi miqdardan etibarilə o qədər cüzdür ki, onları metallik kütlə şəklində əldə etmək olmur.

Xassələri. Aktinoidlər gümüşü-ag, radioaktiv metallardır. Lantanoidlərdən fərqli olaraq, onların davamlı izotopları yoxdur. Lantanoidlərdə olduğu kimi, aktinoidlərin üçvalentli ionlarının radiusu da onların sıra nömrəsi artdıqca tədricən kiçilir və bu hadisə aktinoid sıxlışması adlanır. Lantanoid və aktinoid sıxlışmasının səbəbi aşağıdakı kimi izah edilir. Elementlərin sıra nömrəsi artdıqca atomun daxili elektron təbəqələri tədricən təmamlanır, lakin bu təbəqələrin sayı artmır. Bu qayda ilə nüvənin yükünün böyüməsi nəticəsində hər əlavə olunan elektron nüvə tərəfindən daha böyük qüvvə ilə cəzb olunur və beləliklə, elektron təbəqələri nüvəyə doğru sıxlışır.

Aktinoidlər plastik metallardır və onları mexaniki təsir nəticəsində istənilən formaya salmaq olur. Torium adı şəraitdə suyun və nəm havanın təsirinə qarşı nisbətən davamlıdır. Qalan aktinoidlər havada asanlıqla oksidləşir. Qızdırıldıqda oksidləri alınır. Bunlardan EO_2 tərkibli oksidləri suda həll olmayan müxtəlif rəngli kristal maddələrdir. Kristal qəfəslərinin möhkəmliyi ilə əlaqədar olaraq onlar duru turşularda və qəlevilərdə həll olmur. E(OH)_4 tipli hidroksidləri mübadilə reaksiyaları nəticəsində alınır.

Uran 4-oksidi almaq üçün uran 6-oksidi hidrogenlə reduksiya edirlər. UO_2 tünd qonur rəngli maddədir və qeyri-stexiometrik tərkibə ($\text{UO}_{2.2-3}$) malikdir. Uranit mineralını (uran qatranı) nitrat turşusunda həll edərək alınan uranil-nitrati $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ehtiyatla közərtdiqdə uran 6-oksidə çevrilir. UO_2 əsası, UO_3 isə amfoter

xassə daşıyır. UO_3 turşularda həll olduqda uranil ionuna UO_2^{2+} uyğun gələn duzlar (məsələn, uranil-sulfat UO_2SO_4), su ilə qaynatdıqda isə $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ tərkibli hidroksid alınır. Uran 6-okсидi qələvilərdə həll etdikdə uranatlar və diuranatlar (K_2UO_4 , $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$) əmələ gəlir. Bu duzlar xromat və bixromatlara oxşayır. Uranın bu cəhətdən VI B qrup elementlərinə oxşarlığı onunla izah edilir ki, normal vəziyyətdə uran atomunun elektron konfiqurasiyası (...5f³6d¹7s²) atomun həyəcanlanması nəticəsində ...5f⁰6d⁴7s² qruplaşmasına məruz qalır ki, bu da xrom yarımqrupu elementləri atomlarının elektron konfiqurasiyasından ibarətdir.

Uran flüorla UF_3 , flüorun artıq miqdarı ilə təsir etdikdə isə uran 6-flüorid əmələ gəlir. UF_6 rəngsiz, asan süblimə edən və uranın aşağı temperaturda qaz halında mövcud olan yeganə birləşməsidir. Əmələ gələn $^{237}\text{UF}_6$ və $^{236}\text{UF}_6$ birləşmələrinin xüsusi məsaməli filtrlərdən keçmə sürətinin müxtəlifliyindən istifadə edərək həmin izotoplari bir-birindən ayırmə olur.

Amerisium və küriumun dördvalentli birləşmələri qüvvətli oksidləşdiricidir. Onların EO_2 tipli oksidlərinə xlorid turşusu ilə təsir etdikdə sərbəst xlor ayrılır:

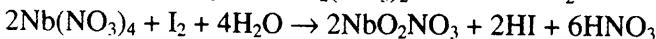


Aktinoidlərin E(OH)_3 tərkibli hidroksidləri əsasi xassə daşıyır və turşularda yaxşı, suda isə lantanoidlərin müvafiq hidroksidləri kimi, az həll olur. Üçvalentli birləşmələrindən $\text{E(NO}_3)_3$, ECl_3 , EBr_3 , $\text{E}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{E(ClO}_4)_3$ suda yaxşı, EF_3 , EPO_4 və başqaları pis həll olur.

Torium, uran və neptiniumun üçvalentli birləşmələri reduksiyaedicidir:

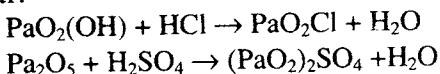


Uran və neptiniumun dördvalentli birləşmələrinin reduksiyası yalnız qüvvətli reduksiyaedicilərin, məsələn, atomar hidrogenin təsiri nəticəsində mümkündür. Əksinə, bu birləşmələrin nisbətən yüksək valentli birləşmələrə qədər oksidləşməsi asandır. Bu proses yodun, nitrat turşusunun və s. təsiri ilə əldə edilə bilər:

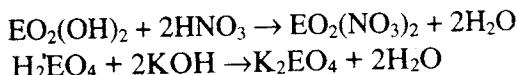


Uran və başqa aktinoidlərin yüksək valentli birləşmələrində EO_2^{1+} və EO_2^{2+} radikalları olur və onlar kimyəvi reaksiyalarda

sabit qalır. Bu radikallara ümumi şəkildə aktinillər deyilir. Məsələn, uranil UO_2^{1+} və UO_2^{2+} , neptunil NbO_2^{2+} , protaktinil PaO_2^{1+} . Bunlardan protaktinil-xloridi və protaktinil-sulfatı aşağıdakı reaksiyalarla almaq olar:

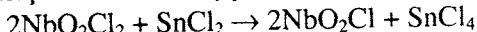


Aktinoidlərin H_2EO_4 tərkibli turşularının əsasi xassələri daha üstündür və onlara $\text{EO}_2(\text{OH})_2$ tərkibli birləşmələr kimi baxmaq olar. Onların amfoter xassəsi aşağıda göstərilir:



Bu qayda ilə alınan birləşmələrə uranatlar, neptunatlar, plutonatlar deyilir. Bunlar az davamlı birləşmələrdir və su ilə parçalanır.

Neptuniumun, xüsusilə plutonium və amerisiumun altivalentli birləşmələri oksidləşdirici xassə daşıyır:



Aktinoidlərin bəziləri $+7$ oksidləşmə dərəcəsi də göstərir və onların bu birləşmələri oksidləşdirici xassəyə malikdir. Torium, uran və plutoniumun birləşmələri olduqca zəhərlidir.

Tətbiqi. Torium bəzi yüngül metallarla birlikdə (məsələn, maqneziumla) odadavamlı ərintilərə əlavə edilir. Torium 4-oksiddən elektrik sobaları üçün qızdırıcı hissələr hazırlanır.

Uran və plutoniumun praktiki əhəmiyyəti daha böyükdür. Onların $^{235}_{92}\text{U}$, $^{238}_{92}\text{U}$, $^{239}_{94}\text{Pu}$ və $^{241}_{94}\text{Pu}$ izotoplarının nüvələri neytron zəbt etdikdə hər biri iki qəlpəyə (hissəyə) bölünür və hər dəfə nüvədən iki və ya üç neytron ayrılır. Ayrılan neytronlar nüvənin bölünməsi prosesinin zəncirvari şəkildə davam etməsinə imkan yaradır və bu zaman külli miqdarda enerji ayrılır. Məsələn, 1q uran-235 izotopunun bölünməsindən 75 mln. kC enerji əmələ gəlir. Odur ki, uran və plutoniumun göstərilən izotoplarından nüvə reaktorlarında yanacaq kimi və atom bombalarında partlayıcı maddə kimi istifadə olunur.

ӘДӘВІYYАТ

1. Н.С.Ахметов. Общая и неорганическая химия. Москва, 1988.
2. М.Х.Карапетьянц, С.И.Дракин. Общая и неорганическая химия. Москва, 1981.
3. Ә.Ә.Musayev, S.İ.Sadixzadə, S.Ә.Novruzov. Ümumi kimya. Bakı, 1989.
4. Z.Ş.Qarayev. Qeyri-üzvi kimya. Bakı, 1983.
5. Н.Л.Глинка. Общая химия. Ленинград, 1984.
6. Я.А.Утай. Общая и неорганическая химия. Москва, 2000.
7. Н.Н.Павлов. Общая и неорганическая химия. Москва, 2002.
8. Р.Р.Салем, А.Ф.Шароварников. Общая химия. Москва, 2002.
9. Н.Г.Коржуков. Общая и неорганическая химия. Москва, 2004.
10. Р.А.Лидин, Л.Ю.Аликберова. Общая и неорганическая химия в вопросах. М., 2004.
11. Я.И.Михайленко. Курс общей и неорганической химии. Москва, 1966.
12. С.С.Аленин, Г.Ф.Фадеев. Неорганическая химия. Москва, 1979.
13. Л.И.Мартиенко, В.И.Спицын. Методические аспекты курса неорганической химии. Москва, 1983.
14. Р.Рипан, И. Четяну. Неорганическая химия. Часть I. Москва, 1971.
15. Р.Рипан, И. Четяну. Неорганическая химия. Часть II. Москва, 1972 .
16. Общая химия. Под редакцией Е.М.Соколовской, Г.Д.Вовченко, Л.С.Гузяя. Москва, 1986.
17. И.А.Зубович. Неорганическая химия. Москва, 1989.
18. О.С.Зайцев. Общая химия. Москва, 1990.
19. Г.П.Лучинский . Курс химии. Москва, 1985.
20. В.В.Фролов. Химия. Москва, 1986.
21. Дж.Хьюи. Неорганическая химия. Москва, 1987.
22. А.Г.Бесчастнов. Общая химия. Минск 1977.
23. Курс общей химии. Под редакцией Н.В.Коровина Москва, 1981.
24. Н.Е.Кузьменко, В.В.Еремин, М.В.Панков. Современный курс для поступающих в ВУЗы. Москва, 2000.
25. Г.П.Хомченко, И.К.Цитович. Неорганическая химия. Москва, 1978.

*Kompyuter dizayneri: Zahid Məmmədov
Səhifələyici: Günay Seyidova
Texniki redaktor: Rövşən Nizamiqizi
Operator çapçı: Elşad Hacıyev*

*Yayılmağa verilmiş 11.06.2007.
Çapın hazırlanması 28.09.2007.
Şəhər çap vəzifəsi 21.2. Sifariş № 593
Kagız formatı 60x84 1/16. Tiraj 300.*

*Kitab «Nurlar» nəşriyyat-poligrafiya mütəssisəti ilə
həzır diapozitivlərdən çap olunmuşdur.
Direktor: prof. N.B. Məmmədli
E-mail: nurlan1959@yahoo.com
Tel: 497-15-32; 850-311-41-89
Ünvan: Bələ, 4, riyahər, 3-cü Maqomayev küçəsi 8/3.*